

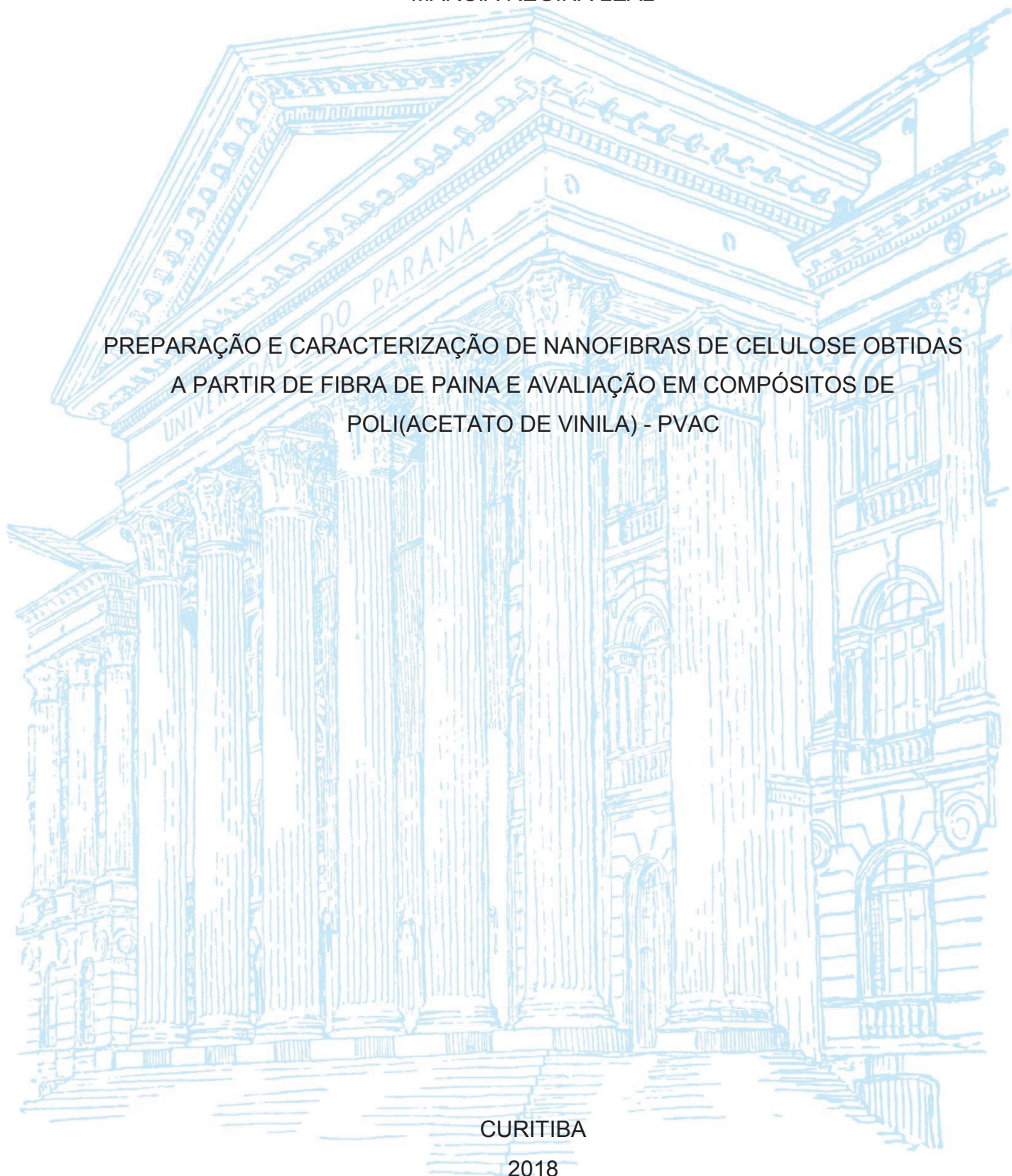
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCIA REGINA LEAL

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS
A PARTIR DE FIBRA DE PAINA E AVALIAÇÃO EM COMPÓSITOS DE
POLI(ACETATO DE VINILA) - PVAC

CURITIBA

2018



MARCIA REGINA LEAL

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS
A PARTIR DE FIBRA DE PAINA E AVALIAÇÃO EM COMPÓSITOS DE
POLI(ACETATO DE VINILA) - PVAC

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia com área de concentração em engenharia de materiais e fabricação, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a. Dra. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

Coorientadora: Prof^a. Dra. Maria Guadalupe Lomelí Ramirez

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L435p

Leal, Marcia Regina

Preparação e caracterização de nanofibras de celulose obtidas a partir de fibra de paina e avaliação em compósitos de poli(acetato de vinila) - PVAC / Marcia Regina Leal. – Curitiba, 2018.

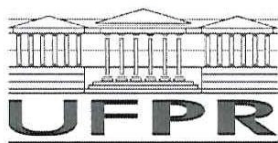
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.

Orientadora: Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun. Coorientadora: Maria Guadalupe Lomeli Ramirez.

1. Celulose. 2. Fibras. 3. Acetato de vinila. I. Universidade Federal do Paraná. II. Flores-Sahagun, Thais Helena Sydenstricker. III. Ramirez, Maria Guadalupe Lomeli. IV. Título.

CDD: 572.56682

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA

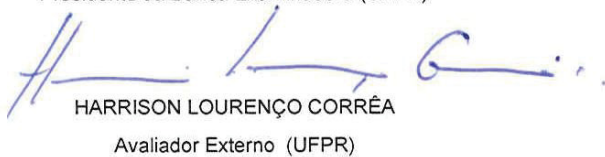
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARCIA REGINA LEAL** intitulada: **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DE FIBRA DE PAINA E AVALIAÇÃO EM COMPÓSITOS DE POLI (ACETATO DE VINILA) - PVAC**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 30 de Outubro de 2018.


THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


HARRISON LOURENÇO CORRÊA
Avaliador Externo (UFPR)


LUÍS ANTONIO PINHEIRO
Avaliador Externo (UEPG)


MARILDA MUNARO
Avaliador Externo (UFPR)

Ao meu esposo Jairo e às minhas amadas filhas Ingrid, Yasmin e Ágatha que com muito carinho e apoio não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me permitiu continuar quando cheguei a pensar que o caminho já estivesse acabado.

À minha família pela compreensão durante meus momentos de ausência para dedicação a este mestrado.

À minha querida profa. Orientadora Dra. Thais H. S. Flores-Sahagun, por ter me aceitado como sua orientada, pelo seu apoio incondicional, pela sua compreensão e ajuda nos momentos mais difíceis desta caminhada e principalmente por lutar ao meu lado até o fim, sem desistir deste sonho que era meu.

À profa. Coorientadora Dra. Maria Guadalupe Lomelí Ramirez, por não desistir de mim e pela ajuda com as análises feitas no México.

À aluna de pós-doutorado Talita S. Franco por me ensinar como tudo deveria ser feito, por me ajudar por um ano inteiro pelo simples fato de ajudar, pela paciência, carinho e cuidado que dedicou a este trabalho.

À profa. Dra. Graciela I. B de Muniz, ao prof. Dr. Alan Sulato de Andrade e ao prof. Dr. Umberto Klock por disponibilizarem o laboratório de Polpa e Papel/Química da Madeira da UFPR.

Ao técnico Érico Szameitat por estar sempre pronto com as análises no laboratório de microscopia realizadas pelo Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Ao Ivan Neumann por toda a ajuda, carinho e atenção com as minhas dúvidas e necessidades deste árduo caminho.

Ao Lucca Malucelli, por estar sempre pronto a ajudar, mesmo distante, sem nunca pestanejar.

Aos colegas de equipe de pesquisa de Materiais Poliméricos da UFPR, Jaqueline Mara Silva e Gabriel Santiago, pelas descobertas e desafios cumpridos juntos, sem desanimar.

A Heloise Sasso Teixeira, por estar sempre por perto disposta a ouvir e ajudar.

E por último, para ter mais espaço, à minha amada amiga Aline Caldonazo, uma pessoa tão especial que faltam adjetivos para ilustrar, toda e qualquer expressão de agradecimento escrito aqui seria pequeno perto de todo carinho e atenção que ela dispensou a mim nestes dois anos de caminhada, talvez dizer simplesmente que sua amizade foi meu maior presente desta experiência chamada mestrado.

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas nanofibras de celulose de paina (*Chorisia speciosa*), um material ainda pouco estudado para este fim. A composição química da paina foi avaliada através dos teores de umidade, cinzas, extrativos em etanol, etanol: tolueno e totais e teor de lignina insolúvel. Os grupos funcionais da paina foram identificados através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), sua morfologia foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e sua estabilidade térmica foi avaliada através de termogravimetria (TGA). Foram realizados três diferentes tratamentos químicos para o processo de deslignificação das fibras (clorito de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de sódio juntamente com peróxido de hidrogênio). A avaliação da efetividade dos tratamentos foi realizada com a determinação do número *Kappa*, por quantificação do teor residual de lignina nas fibras após os tratamentos químicos. O tratamento selecionado para a preparação das nanofibras foi do clorito de sódio (repetidos 3 vezes), pois além do maior branqueamento resultou no menor número *Kappa*. A nanocelulose de paina foi obtida por desfibrilação mecânica em moinho de pedras à dois níveis diferentes (10 e 15 passes). A análise através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou que foi possível atingir feixes de celulose em escala nanométrica. O número de passes pelo moinho, assim como o tipo de tratamento utilizado para a deslignificação das fibras influenciou nas características das suspensões de paina. Foi verificada uma diferença significativa no comportamento da nanocelulose, quando o tratamento químico foi feito com a paina *in natura* ou na paina submetida à extração de ceras. Compósitos à base de uma emulsão de PVAc contendo 0,5 %, 0,75 % e 1 % de nanocelulose de paina foram preparados com nanocelulose obtidas em 10 passes com concentração de 1 %, amostras reforçadas com nanocelulose foram comparadas entre si e com amostras sem reforço. O potencial de aplicação como reforço físico no preparo de compósitos foi confirmado por testes mecânicos de tração.

Palavras-chave: Celulose nanofibrilada. Nanocelulose de paina. Compósito de PVAc. Compósito de nanocelulose. Acetato polivinílico. CNF.

ABSTRACT

In this work, cellulose nanofibers of silk-floss (*Chorisia speciosa*) were prepared and characterized, a material not yet studied for this purpose. The chemical composition were evaluated by the determination of water content, ashes, lignin, extractives in ethanol, in ethanol:toluene, in total extractives and insoluble lignin content. The silk-floss functional groups were identified by Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR, its morphology was characterized by scanning electronic microscopy (SEM). It was carried out three types of chemical treatments for the delignification process of the fibers (sodium hydroxide, sodium hydroxide with hydrogen peroxide and sodium chlorite). The effectiveness of the chemical treatments was evaluated by the *kappa* number determination before and after the chemical treatments, with the aim to quantify the residual lignin content. The chemical treatment selected for the nanocellulose preparation was the sodium chlorite one because the fibers became more bleached and it resulted in a lower *kappa* number. Silk-floss nanocellulose were obtained in 10 or 15 stages. Transmission electronic microscopy (TEM) analysis showed that it was possible to produce nanofibrillated cellulose. The stages number and the type of delignification treatment influenced in the quantity of nanocelulose found in the suspensions produced by the mill. A significant difference was observed in the nanocelulose behavior when the chemical treatment was done with the paina *in natura* or in the paina submitted to the extraction of waxes. Composites based on a PVAc emulsion containing 0.5 %, 0.75 % and 1.0 % of silk-floss nanocellulose were prepared with nanocellulose obtained in 10 stages. Samples were compared with each other and with samples without reinforcement. The potential of application as physical reinforcement in the composites preparation was confirmed by mechanical tensile tests.

Key-words: Nanofibrillated cellulose. Silk-floss nanocellulose. PVAc composites. Nanocellulose composite. Polyvinyl acetate. CNF.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA PAREDE DA FIBRA	21
FIGURA 2 – ESTRUTURA DE UMA FIBRA VEGETAL	21
FIGURA 3 – CADEIA DE CELULOSE FORMADA PELA UNIÃO DE β -D-GLUCOSE	23
FIGURA 4 – MOINHO SANGYO MASCOLOIDER	26
FIGURA 5 – CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	27
FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PVAc	28
FIGURA 7 – PAINEIRA, FRUTOS E PAINA	29
FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO	31
FIGURA 9 – REMOÇÃO DE CERAS EM SOXHLET	40
FIGURA 10 – MOINHO SUPER MASCOLLOIDER MASUKO SANGYO	41
FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE	42
FIGURA 12 – AGITAÇÃO <i>CASTING</i> E PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	44
FIGURA 13 – FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	45
FIGURA 14 – ENSAIO DE TRAÇÃO NO EQUIPAMENTO INSTRON	48
FIGURA 15 – FIBRAS DE PAINA APÓS PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO	51
FIGURA 16 – MEV DA FIBRA DE PAINA	53
FIGURA 17 – FTIR DA FIBRA DE PAINA	54
FIGURA 18 – TGA DA FIBRA DE PAINA	55
FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DE RAIO-X DAS NANOCELULOSES	57
FIGURA 20 – MEV DA NANOCELULOSE DE PAINA	58
FIGURA 21 – MET DA NANOCELULOSE DE PAINA	62
FIGURA 22 – MET DA NANOCELULOSE DE PAINA SOMENTE COM REMOÇÃO DE CERA	63
FIGURA 23 – ANÁLISE DSC DA NANOCELULOSE DE PAINA	64
FIGURA 24 – COMPÓSITOS DE PVAC COM NANOCELULOSE DE PAINA	65
FIGURA 25 – AMOSTRA DO FILME COMPÓSITO - TESTE DE TRAÇÃO	66
FIGURA 26 – TESTE DE TRAÇÃO NOS FILMES COMPÓSITOS	67
FIGURA 27 – GRÁFICO TENSÃO X DEFORMAÇÃO	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DE NANOCELULOSE	43
TABELA 2 – NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DOS FILMES COMPÓSITOS ..	48
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO E SOLUBILIDADE DA FIBRA DE PAINA BRUTA	49
TABELA 4 – NÚMERO <i>KAPPA</i> E TEOR DE LIGNINA CORRESPONDENTE	52
TABELA 5 – ÍNDICE DE CRISTALINIDADE	57
TABELA 6 – ESPESSURA MÉDIA DOS FILMES	66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	17
1.2 OBJETIVOS	17
1.2.1 Objetivo geral	17
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 METODOLOGIA.....	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 FIBRAS E CELULOSE	19
2.2 NANOFIBRAS (OU NANOCELULOSE).....	23
2.2.1 Hemicelulose.....	24
2.2.2 Lignina.....	24
2.2.3 Nanocelulose.....	25
2.2.4 Métodos de obtenção de nanocelulose	25
2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	27
2.3.1 Poli(acetato de vinila) (PVAc).....	28
2.3.2 Paina	29
3 MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 MATERIAIS	32
3.2 MÉTODOS	32
3.2.1 Caracterização química parcial	32
3.2.1.1 Determinação da umidade.....	33
3.2.1.2 Determinação de cinzas	33
3.2.1.3 Determinação de solúveis em água fria.....	34
3.2.1.4 Determinação de solúveis em hidróxido de sódio (NaOH)	34
3.2.1.5 Determinação de solúveis em água quente.....	35
3.2.1.6 Determinação de extrativos em etanol: tolueno.....	35
3.2.1.7 Determinação de extrativos em etanol	36
3.2.1.8 Determinação de extrativos totais.....	37
3.2.1.9 Determinação de teor de lignina	37
3.2.2 Tratamento nas fibras de paina.....	38
3.2.2.1 Determinação do número <i>Kappa</i>	39
3.2.2.2 Remoção da cera da fibra de paina.....	39

3.2.3 Obtenção de nanocelulose da fibra de paina	41
3.2.4 Obtenção dos compósitos de nanocelulose de paina e PVAc	43
3.2.5 Análise de difração de Raio-X (DRX)	45
3.2.6 Análise FTIR (espectroscopia no infravermelho).....	45
3.2.7 Análise MET (microscopia eletrônica de transmissão).....	46
3.2.8 Análise MEV (microscopia eletrônica de varredura).....	46
3.2.9 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	46
3.2.10 Análise termogravimétrica (TGA)	47
3.2.11 Teste mecânico de tração nos compósitos	47
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES NA FIBRA DA PAINA	49
4.1.1 Caracterização química da paina	49
4.1.2 Determinação do número <i>Kappa</i>	51
4.1.3 Caracterização morfológica da fibra da paina	53
4.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
4.1.3.2 Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR)	54
4.1.3.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	55
4.2 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES NA NANOCELULOSE DA PAINA	56
4.2.1 Análise de Difração de Raio-X (DRX).....	56
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	61
4.2.4 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	63
4.3 COMPÓSITOS DE PVAC COM NANOCELULOSE DE PAINA	64
4.3.1 Teste mecânico de tração nos compósitos	66
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

O emprego da nanocelulose como reforço de materiais compósitos vem ganhando atenção nos mais variados centros de desenvolvimento e pesquisa devido às excelentes características que estas fibras na sua forma nanométrica podem agregar ao material base, tornando este produto muito mais forte e resistente para as mais variadas aplicações. Celuloses nanofibriladas ou nanocristalinas são biopolímeros que exibem uma grande área superficial e que podem ser extraídos a partir de inúmeros materiais lignocelulósicos, sendo comum o uso de fontes lenhosas como o Pinus e o Eucalipto. É de grande interesse tecnológico e econômico a exploração e utilização de plantas brasileiras na produção de nanocelulose, muitas pouco estudadas, pois dependendo da matéria-prima, características como grau de polimerização da celulose, morfologia das fibras/nanofibras e outras características podem ser únicas. Assim, o potencial de reforço de nanocelulose extraída de distintas plantas pode ser diferente e seu emprego em compósitos poliméricos interessante devido às peculiaridades que cada material pode agregar. Muitas frentes de pesquisa têm trabalhado na preparação e caracterização de nanofibras de diversas fontes alternativas tais como a jacitara, capim-dos-pampas e coco. O objetivo é entender como características das diferentes plantas interferem nas etapas de preparação das nanofibras e além disso, como estas podem afetar em sua adição em matrizes poliméricas como a emulsão de poli(acetato de vinila). Celuloses nanofibriladas são nanomateriais com características de rigidez, transparência, biocompatibilidade e biodegradabilidade que permitem sua aplicação e emprego na formulação de um vasto contingente de produtos (DAMASIO, 2015).

A paina, proveniente da paineira, é uma fibra vegetal muito fina e sedosa e que tem o papel principal na natureza de agente dispersante das sementes desta árvore. Esta fibra que recebe o nome científico de *Chorisia speciosa*, já foi estudada anteriormente como um material sorvente para o setor do petróleo (limpeza de águas oleosas) e obteve bons resultados devido à sua afinidade com o óleo (ANNUNCIADO, 2005). No presente trabalho, foi escolhida a paina não somente porque é um material de baixo custo, de fonte renovável e facilmente cultivável, mas também, porque é um material semelhante ao algodão que dispensa polpação ou corte, como no caso de madeiras e outras fibras duras.

A literatura não fornece muitas informações sobre a produção de nanocelulose a partir de fibras, desta maneira, a caracterização da fibra se fez necessária para o conhecimento dos constituintes da fibra e principalmente, para o planejamento do tratamento químico que visa a deslignificação, em etapa anterior à produção das nanofibras.

Com o objetivo de poder avaliar o potencial de reforço das nanofibras de celulose de paina, foi selecionado o poli(acetato de vinila) – PVAc na forma de uma emulsão, comercialmente disponível como cola branca de PVAc, e se apresentando como uma excelente opção de polímero, por sua fácil disponibilidade, baixo custo, fácil manipulação e atoxicidade.

1.1 JUSTIFICATIVA

A paina foi a fibra vegetal estudada neste trabalho, devido à sua abundância na natureza, principalmente na região sul brasileira, bem como devido à sua facilidade de obtenção e manuseio. Assim, por ser também uma alternativa de baixo custo para a confecção de compósitos, esta fibra foi selecionada para a produção de nanocelulose, tendo como princípio sua apresentação, pois seus feixes finos eliminam a etapa de polpeamento, tratamento obrigatório para a maioria das fibras lignocelulósicas.

1.2 OBJETIVOS

Caracterizar a fibra da paina (*Chorisia speciosa*) visando à obtenção de nanocelulose. O estudo compreende caracterizar as fibras *in natura*, e avaliar a influência de tratamentos químicos sobre suas características e obtenção de celulose nanofibrilada. Como sugestão de aplicação, produzir compósitos à base de PVAc e avaliar sua influência sobre as propriedades mecânicas dos filmes obtidos

1.2.1 Objetivo geral

Obter e caracterizar a nanocelulose de fibra de paina, sob forma de fibras nanoestruturadas e avaliar seu potencial como reforço em compósitos à base de PVAc.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar as fibras de paina;
- Identificar o melhor método de deslignificação;
- Preparar a nanocelulose de paina;
- Caracterizar a nanocelulose de paina;
- Aplicar a nanocelulose obtida como reforço de compósitos com o PVAc na forma de emulsão aquosa;
- Avaliar o aumento da resistência mecânica dos compósitos reforçados com nanocelulose de paina;

1.3 METODOLOGIA

A paina foi obtida da natureza a partir da retirada do fruto em seu formato natural, não tendo sofrido nenhum procedimento especial pois as fibras formadas por finos filamentos são macias como o algodão e, portanto, podem ser facilmente atacadas por reagentes químicos. Suas fibras foram caracterizadas quimicamente para o planejamento do tratamento químico necessário para a deslignificação do material. Este processo foi executado de três formas diferentes, a saber, com hidróxido de sódio a 5 %, clorito de sódio 80 %, na proporção de 10 g de polpa para 1,5 g de clorito de sódio a 80 % e com hidróxido de sódio a 4 % juntamente com peróxido de hidrogênio a 24 %. O processo que mais deslignificou a fibra, de acordo com o número *Kappa*, foi o escolhido para ser submetido ao processo de geração da nanocelulose.

O processo escolhido para a obtenção da nanocelulose de paina foi o processo mecânico, em moinho desfibrilador, também chamado comumente de moinho de pedras.

Esta nanocelulose foi aplicada pelo método *casting* num compósito polimérico à base de uma emulsão de poli(acetato de vinila) e posteriormente, o compósito foi caracterizado.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A silvicultura brasileira é, atualmente, uma referência mundial por sua atuação pautada pela sustentabilidade, competitividade e inovação. O Brasil está entre os principais produtores de celulose do mundo (IBÁ, 2017, p. 16).

A celulose é encontrada na maioria dos vegetais. Sua característica fibrosa confere firmeza e rigidez à estrutura celular das plantas. Se baseando neste conceito, a celulose também pode ser utilizada como reforço na estrutura de outros materiais (RODRIGUES, 2015).

Nanofibras de celulose têm sido aplicadas em compósitos com o objetivo de reforçar a matriz polimérica e conferir uma série de outros benefícios a este novo material (compósito), não somente nas propriedades mecânicas, mas também na biodegradabilidade e outros benefícios ambientais verificados durante a sua utilização (BENINI, 2015).

O preparo de misturas ou compósitos convencionais utilizando substâncias inorgânicas ou agentes naturais de reforço, respectivamente, estão entre as rotas possíveis para melhorar algumas das propriedades de polímeros biodegradáveis. Estabilidade térmica, propriedades de barreira a gás, resistência mecânica, baixa viscosidade no estado fundido, e lenta taxa de biodegradação estão entre as propriedades que podem ser controladas. Nesta área, reforços de polímeros biodegradáveis em escala nanométrica tem forte promessa no desenvolvimento de nanocompósitos verdes (eco-friendly) para diversas aplicações (CRIPPA, 2007).

2.1 FIBRAS E CELULOSE

De acordo com Souza et al. (2005), as fibras naturais são divididas nos grupos, vegetais e minerais. Fibras são todas as células com elevada razão L/D (comprimento é igual a muitas vezes a largura). Já Pebly (1998) define fibras como sendo uma unidade material caracterizada por ter um comprimento pelo menos 100 vezes o seu diâmetro ou largura, com exceção da fibra de vidro não cristalina.

No Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. A utilização de fibras naturais em substituição às fibras sintéticas como reforço de compósitos poliméricos é uma possibilidade bastante promissora, principalmente por serem biodegradáveis,

atóxicas, de fonte renovável, pouco abrasivas e por apresentarem baixo custo, o que condiz com os atuais esforços de proteção ao meio ambiente. Fibras naturais vegetais citadas na literatura como potenciais modificadores de polímeros termoplásticos incluem o sisal, coco, juta, rami, curauá, bagaço de cana de açúcar, soja, açaí, taboa, entre outras (ARAÚJO, 2003).

As fibras vegetais atuam como matéria-prima de excelente qualidade para diversas aplicações, em diferentes níveis de produção. Sua utilização abrange desde a indústria alimentícia, com a obtenção de celulose solúvel, até as indústrias automobilística e da construção civil, com a produção de compósitos poliméricos e cimentícios (ESTEVES, 2009).

As fibras vegetais podem ser obtidas a partir de sementes, caules (talos, chamados fibras moles), folhas (chamadas fibras duras) e frutos, onde a celulose, polímero natural com elevada resistência e rigidez específica, é o principal material de construção das paredes celulares (FINKIELSTEIN, 2006).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente pelos compostos estruturais ou celulares (celulose, lignina, polioses) e constituintes menores como os compostos orgânicos extraíveis (ésteres, alcoóis, esteróides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente). Dependendo do material, as proporções entre os constituintes podem variar (LEWIN & GOLDSTEIN, 1991).

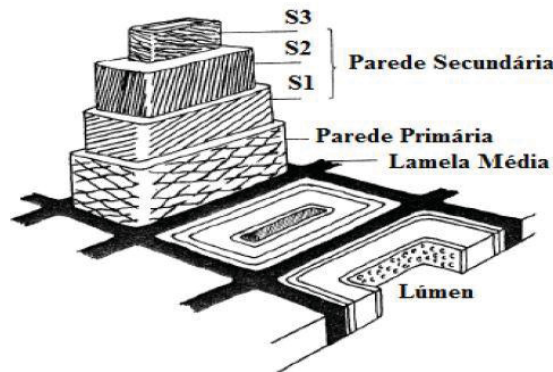
A qualidade do material lignocelulósico está intimamente associada às suas características anatômicas, como por exemplo, o comprimento de fibras, ângulo microfibrilar, porcentagem de elementos anatômicos, espessura de parede, ou seja, características que têm influência na densidade básica da madeira (RAMOS, 2011).

Panshin e Zeeuw (1964) afirmaram que há uma relação direta entre a densidade da madeira e a sua resistência mecânica. As variações da densidade dependem das mudanças na proporção dos vasos e das espessuras das paredes celulares das fibras. O crescimento da densidade resulta do aumento da espessura da parede celular das fibras ou de um aumento na proporção das fibras em relação a outros elementos anatômicos (OLIVEIRA; SILVA, 2003).

A parede celular dos materiais lignocelulósicos é formada por arranjos concêntricos divididos em camadas com diferente composição química e orientação dos elementos estruturais. Estas camadas recebem o nome de lamela média (LM), parede primária (PP) e parede secundária (PS) que, por sua vez, é subdividida em

três camadas, S1, S2 e S3 (FENGEL & WEGENER, 1989). Na FIGURA 1 está representada a estrutura em camadas da parede de uma fibra vegetal.

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA PAREDE DA FIBRA

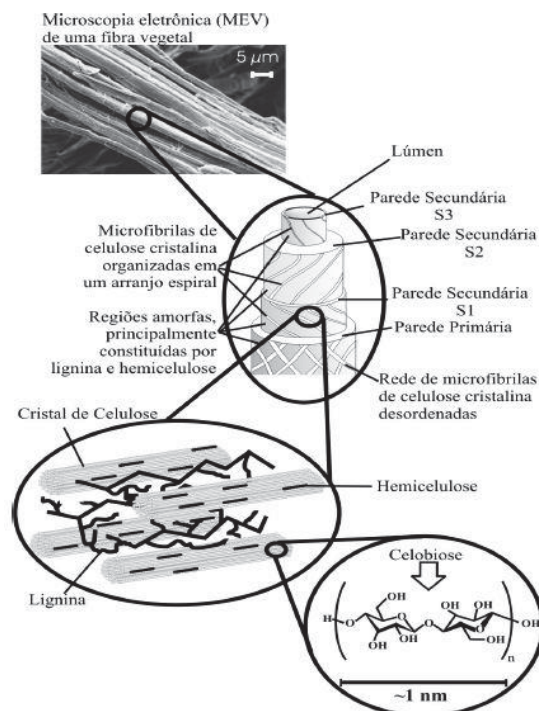


FONTE: Adaptado de Souza (2002).

Enquanto a

FIGURA 2 apresenta com mais detalhes a estrutura de uma fibra vegetal com seus principais constituintes químicos e organização de suas microfibrilas.

FIGURA 2 – ESTRUTURA DE UMA FIBRA VEGETAL



FONTE: Adaptado de Silva (2009).

Existem alguns fatores que afetam as propriedades das fibras, como por exemplo, a região da planta em que a fibra foi retirada, a idade da planta quando a fibra foi colhida, como a fibra foi isolada e a permeabilidade e a higroscopicidade da parede celular da planta. Fibras retiradas da folha, do caule ou das raízes apresentam diferentes propriedades físico-químicas. As propriedades mecânicas dos materiais lignocelulósicos são a expressão de seu comportamento sob a aplicação de forças ou cargas. Esse comportamento pode apresentar variadas modificações, dependendo do tipo de força aplicada e das diferenças básicas na sua organização estrutural (PÉREZ, 2003).

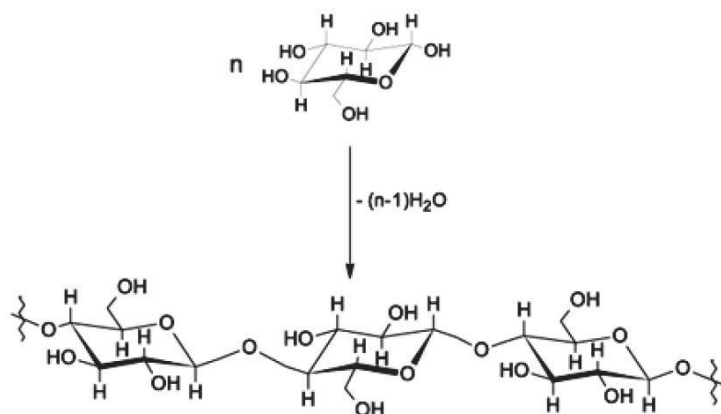
A celulose é o componente orgânico mais abundante na terra, sendo um polissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)^n$. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glucose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, conhecidas como celobiose, que contém seis grupos hidroxila estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Além disso, essas ligações podem melhorar a interação entre polímero e fibra em compósitos poliméricos. Os grupos hidroxilas (OH) são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar ligações de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glicosídica (SILVA, 2009; RAZERA, 2006; SPINACÉ, 2009).

Os feixes de cadeias moleculares são unidos por ligações de hidrogênio intermoleculares. Na FIGURA 3 estão representadas moléculas de celulose unidas por ligações β -D-glucose e locais de formação das ligações de hidrogênio nas moléculas.

Existem seis estruturas cristalinas da celulose: celulose I, celulose II, celulose III1, celulose III2, celulose IV1 e celulose IV2. Entre essas seis estruturas cristalinas, a celulose I é a mais estudada, pois sua estrutura cristalina é a forma encontrada na natureza, ou seja, é a forma nativa da celulose. Celulose II, a segunda estrutura mais estudada, é obtida a partir da celulose I por dois processos: mercerização (tratamento com hidróxido de sódio ou regeneração (solubilização da celulose I em algum solvente, seguido de precipitação com a adição de água). Celuloses III1 e III2 são formadas pelo tratamento da celulose I e II com amônia ou algumas aminas. Celuloses

IV1 e IV2 respectivamente, são obtidas pelo aquecimento das celulosas III1 e III2 em glicerol a 206°C (O'SULLIVAN, 1997; ISHIKAWA et al., 1997).

FIGURA 3 – CADEIA DE CELULOSE FORMADA PELA UNIÃO DE β -D-GLUCOSE



FONTE: Adaptado de Moraes (2005).

No processo de mercerização, não ocorre solubilização da celulose, e a estrutura das fibras é mantida. Quando a amostra de celulose I é tratada com solução alcalina, esta incha de acordo com o tipo e concentração da solução. Ou seja, em baixas concentrações da solução alcalina, somente os maiores poros da celulose são ocupados pelos cátions de Na^+ , mas em concentrações maiores, estes cátions podem chegar mais facilmente nos poros menores. O Na^+ possui um diâmetro suficiente para penetrar e alargar desde os menores poros até o espaçamento basal entre os planos cristalinos da celulose, e avançar por eles. Após lavagem extensiva com água, os íons Na^+ são removidos e outro tipo de reticulado cristalino se forma, dando origem à celulose II (BORYSIK et al., 2005; HERMANS, 1948).

Diferenças entre os padrões de ligações de hidrogênio são devidas às mudanças na conformação hidroximetil e também à polaridade das cadeias. Termodinamicamente é possível afirmar que os cristais de celulose II são mais estáveis que os cristais de celulose I (BORYSIK et al., 2005).

2.2 NANOFIBRAS (OU NANOCELULOSE)

Nanofibras de celulose ou nanocelulose nanofibrilada são caracterizadas por apresentarem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. São

obtidas a partir de fontes renováveis, sendo seguras e sustentáveis por sua biodegradabilidade. Vem ganhando a atenção nos estudos científicos em busca da sua larga utilização no reforço de outros materiais e melhora das características mecânicas nas mais variadas misturas que originam os novos materiais compósitos (HOLISTER, 2002).

2.2.1 Hemicelulose

O termo hemicelulose ou poliose refere-se a uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados à celulose e à lignina nos tecidos vegetais. Devido à ausência de cristalinidade, sua baixa massa molecular e sua configuração irregular e ramificada, as polioses absorvem água facilmente. Este fato contribui para o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras, além do aumento da área específica ou de ligação das fibras. A combinação de celulose e hemicelulose, maior porção de carboidratos da planta, é chamada de holocelulose, sendo corresponde a 65-70 % do seu peso seco. A holocelulose, por ser formada por celulose e hemicelulose, é rica em grupos hidroxilas, responsáveis pela absorção de umidade e pelas ligações de hidrogênio (ROWEL et al., 2000; KLOCK et al, 2005).

2.2.2 Lignina

A lignina é uma macromolécula amorfa, aromática, distribuída pela parede secundária da célula, com alta concentração no meio da lamela. Está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. É um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil (SILVA, 2009).

As funções da lignina nas plantas são, entre outras, aumentar a rigidez da parede celular, unir as células umas às outras, reduzir a permeabilidade da parede celular à água, e protegê-las contra microrganismos (sendo essencialmente fenólica, a lignina age como um fungicida). Ligninas são também associadas com a formação da hemicelulose, em alguns casos formando o complexo lignina-carboidrato, que são

resistentes à hidrólise mesmo sob condições de polpação (ROWELL, 1998; MORAIS, 2005).

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (SILVA, 2009).

2.2.3 Nanocelulose

Segundo Damasio (2015) os diversos termos utilizados descrevem as nanofibras de acordo com suas principais características morfológicas que são comprimento, diâmetro e relação de aspecto.

De acordo com Benini (2015) o isolamento das nanofibras de celulose a partir das fibras lignocelulósicas podem ser alcançado por vários processos, tais como: eletrofiação, hidrólise ácida ou enzimática, processos mecânicos ou até mesmo a combinação destes.

A nanocelulose pode ser de dois tipos a nanocristalina ou a nanofibrilada, de acordo com seu processo de obtenção. A nanofibrilada, obtida pela desintegração mecânica da polpa celulósica em água, denominada celulose microfibrilada (CMF) e celulose nanofibrilada (CNF), o qual promove o rompimento da parede celular e exposição das fibrilas e microfibrilas de dentro das fibras (NOGI et al., 2009; SIRÓ & PLACKETT, 2010). Já a nanocristalina, denominado nanocristais de celulose (NCC), obtida através da hidrólise ácida, tem forma de bastonetes, e seu processo permite a remoção das regiões amorfas das fibrilas elementares de celulose restando apenas as regiões cristalinas (REHMAN et al., 2014).

2.2.4 Métodos de obtenção de nanocelulose

Em 1983 os pesquisadores Turbark, Snyder e Sandberg, introduziram o conceito de CMF. Para eles, a CMF consiste num material obtido pela desintegração da celulose por um processo mecânico, onde é promovida a exposição e abertura das superfícies das fibras que contêm as fibrilas e microfibrilas. Este processo de

degradação da fibra aumenta a superfície externa e possibilita uma maior área de contato e melhor ligação entre as microfibrilas (LENGOWSKI, 2016).

Diferentes métodos mecânicos e procedimentos de tratamento foram relatados para preparar a celulose microfibrilada, eles consistem principalmente em homogeneização em alta pressão ou moagem. Diferentes pré-tratamentos foram propostos para facilitar este processo, por exemplo, corte mecânico, hidrólise ácida, enzimático, carboximetilação ou oxidação (DUFRESNE, 2013). Várias ações de corte mecânico podem ser aplicadas às fibras celulósicas para que elas liberem microfibrilas individuais, este material é geralmente chamado de celulose microfibrilada.

O processo de desfibrilação mecânica em moinho de pedras como o ilustrado na FIGURA 4 se dá pela passagem de soluções aquosas de fibras celulósicas (consistência de aproximadamente 2 %) através de um espaço entre dois discos, um estático e outro girando com rotações de 1500 rpm. Estes discos entram em contato com as fibras para desintegrá-las, gerando assim um estresse cíclico repetido resultando na desfibrilação das fibras. Tipicamente, os materiais utilizados para os discos no moinho são resinas não porosas contendo carbeto de silício (KALIA et al., 2014).

FIGURA 4 – MOINHO SANGYO MASCOLOIDER



FONTE: Adaptado KALIA (2014).

2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

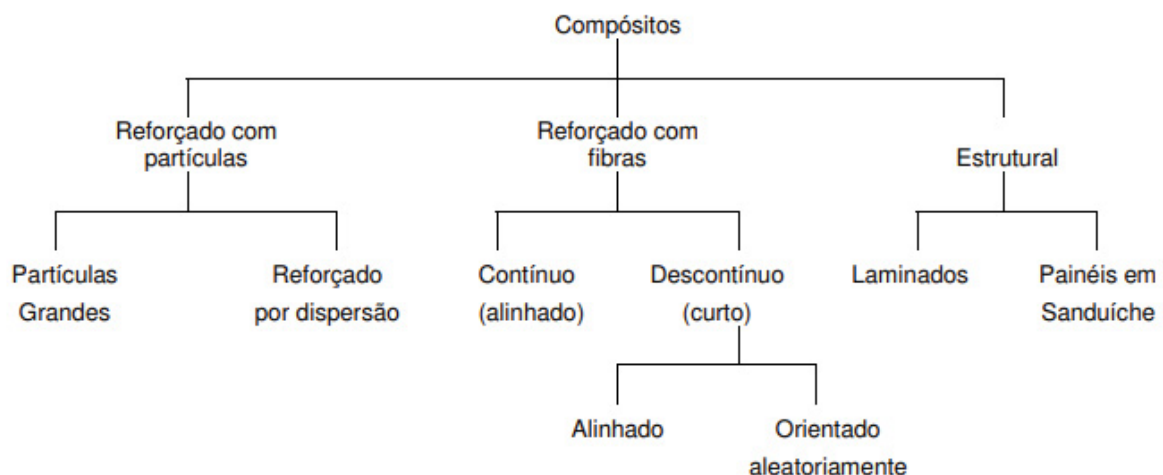
De acordo com Hull e Clyne (1996, p. 1 a 38) o compósito é qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades.

Este material originado de dois materiais inicialmente misturados, numa proporção micro ou macromolecular tem por objetivo principal não serem solúveis entre si e assim constituir um material novo com melhores características do que cada um dos seus componentes. Neste novo material agora então denominado compósito, observa-se em sua composição um dos materiais em maior quantidade, a este se denomina matriz, e aquele em menor quantidade reforço. Um dos vários objetivos dos compósitos estruturados é ter suas propriedades mecânicas melhoradas, tais como tração, flexão, dureza, impacto e resistência térmica conforme FIGURA 5.

De acordo com Favier et al. (1997) nanotecnologia se refere a sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e biológicos significativamente novos e/ou modificados devido à sua escala nanométrica. A nanoescala é definida pela existência de pelo menos uma dimensão física característica na faixa entre 1 e 100nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 1$ bilionésimo de metro).

Assim, define-se como nanocompósitos, materiais poliméricos, cerâmicos ou metálicos, reforçados com cargas dispersas que possuam pelo menos uma de suas dimensões na escala.

FIGURA 5 – CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS



FONTE: Adaptado de Callister (2002).

2.3.1 Poli(acetato de vinila) (PVAc)

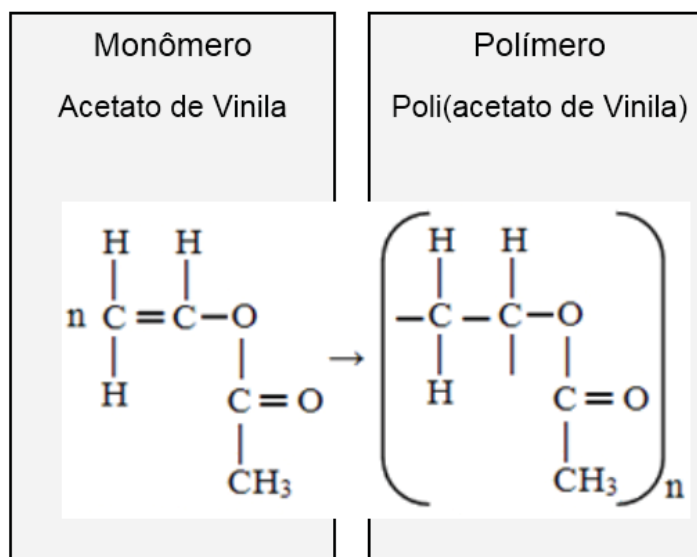
Os polímeros vinílicos, caracterizados pelo monômero inicial $\text{HC}=\text{CH}$ que remete ao radical vinila conforme

FIGURA 6, englobam vários polímeros abundantemente utilizados nas mais diversas áreas da indústria mundial.

O PVAc é um polímero amorfo e termoplástico. É solúvel em solvente aromáticos, ésteres, cetonas e hidrocarbonetos clorados, sendo também solúvel em tetrahidrofirano, metanol, etanol 95 %, 2-propanol 90 % e butanol 90 %. É insolúvel em etanol anidro e hidrocarbonetos alifáticos (MESQUITA 2002).

Alguns exemplos de aplicações deste polímero são as tintas à base de água (tintas vinílicas), os adesivos, papéis, tecidos e também as gomas de mascar. Ele tem uma grande importância na produção do álcool polivinílico (PVA) e outros poliacetais. Como adesivo, o PVAc possui boa combinação de propriedades, boa adesão a superfícies celulósicas, boa tolerância a outros materiais e resistência a seco, sendo que este polímero se tornou o mais importante na indústria de embalagens e de colas para madeira (MESQUITA 2002).

FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PVAc



FONTE: Adaptado de Baker et al. (2012).

2.3.2 Paina

A paina é uma fibra natural, proveniente dos frutos de uma árvore denominada paineira, com nome científico de *Chorisia speciosa*, pertence à família das bombacáceas. Guaratini (2008) nos traz que estudos enquadraram as paineiras numa nova família, a Malvaceae, recebendo um novo nome *Ceiba speciosa*. Porém, nesta pesquisa a paineira será referenciada pelo seu enquadramento original.

É encontrada em abundância no centro e centro sul do Brasil, Estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (CARVALHO, 1994). Esta árvore tem por característica um aspecto robusto e que podem chegar a 30m de altura.

A fibra leve e de cor alva floresce dentro do fruto, que quando maduro e já com a casca seca, racha e libera a paina, a qual protege as sementes. A FIGURA 7 mostra o fruto da paina, a árvore da paineira e o fruto aberto com a paina exposta. Sua principal função é de cunho doméstico para enchimento de colchões e travesseiros e uso em jardinagem (LORENZI, 2002).

FIGURA 7 – PAINEIRA, FRUTOS E PAINA



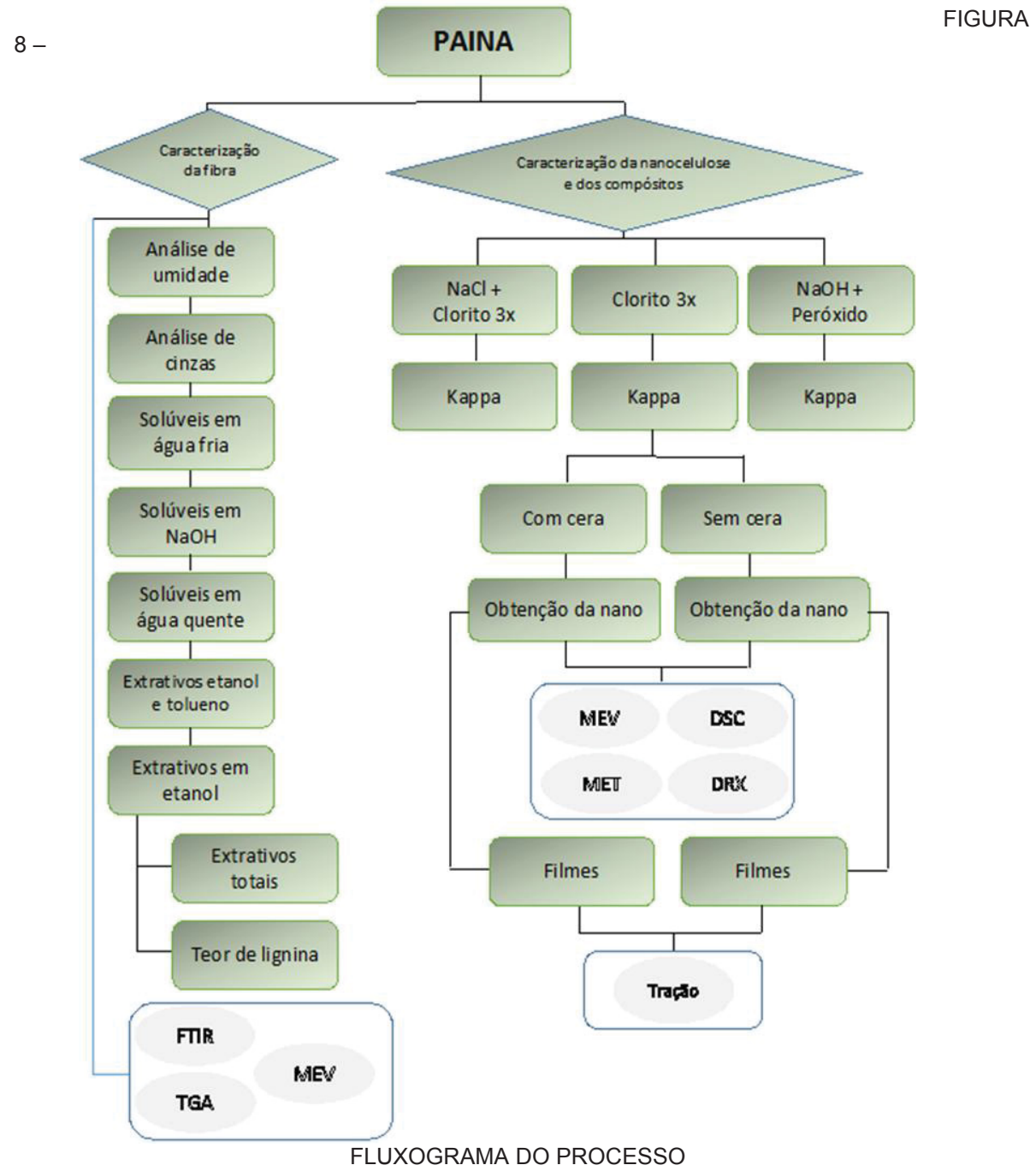
FONTE: Adaptado de Annunciado (2005).

De acordo com REDDY e YANG (2005) as fibras apresentam várias substâncias, tais como hemicelulose, lignina e pectina, e também as ceras, entre outras, que tem a finalidade de proteger a superfície da fibra, aumentando a oleofilicidade e a hidrofobicidade da superfície celulósica. De acordo com Annunciado e Amico (2005) a paina possui um teor de cera de 1,5 %, o que representa um teor alto se comparado a média de 0,5 % do algodão e 0,3 % do sisal, o que pode

caracterizar nesta fibra uma característica altamente hidrofóbica e oleofílica. Seu aspecto de similaridade visual ao algodão, disponibilidade na região sul e hidrofobicidade, despertou interesse no estudo de sua capacidade de sorção de derivados de petróleo, onde sua capacidade de sorção da paina ficou acima de outras fibras como o sisal, a serragem e a fibra de coco, destacando-se principalmente na sua rapidez e capacidade de sorção de óleo cru, que ficou na casa de 85 g de óleo/ g de sorvente. Destacou-se entre os sorventes comerciais e equiparou-se em eficiência com materiais sintéticos, com a grande vantagem de ser ecologicamente correto ANNUNCIADO (2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

A seguir serão relacionados os materiais e procedimentos utilizados na obtenção da nanocelulose da paina, bem como todos os tratamentos pelos quais as fibras foram submetidas durante todo percurso de caracterização da fibra, obtenção da nanocelulose e dos compósitos com PVAc, conforme o resumo na FIGURA 8.



FONTE: O autor (2017).

3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a caracterização química, processos de deslignificação, número *Kappa* e obtenção dos compósitos foram: Ácido sulfúrico 98 % PA (Neon, Curitiba, Brasil); Iodeto de potássio PA (Neon, Curitiba, Brasil); Peróxido de hidrogênio 35 % (Neon, Curitiba, Brasil); Hidróxido de sódio 1 % PA (Cloroquímica, Curitiba, Brasil); Clorito de sódio 80 % (Cloroquímica, Curitiba, Brasil); Tolueno PA (Neon, Curitiba, Brasil); Ácido acético 99,8 % PA (Neon, Curitiba, Brasil); Álcool etílico 99,8 % (Neon, Curitiba, Brasil) e o PVAc comercial (Cascorez®, Curitiba, Brasil).

A paina utilizada para este trabalho foi retirada de árvores (paineiras) da região de Curitiba, capital Paranaense, que se localiza a 935m de altitude e clima predominantemente sub-tropical. As paineiras florescem de dezembro a abril e sua frutificação ocorre de agosto a setembro, quando as painas se soltam do fruto e são levadas pelo vento para longe da árvore em que nasceram. As retiradas dos frutos já maduros aconteceram em vários endereços da cidade e de forma aleatória. Dos frutos maduros, parte retirados das árvores e parte encontrados no chão, foram removidas as amostras de paina manualmente, sem aplicar esforços, também não foram necessários processos de separação, uma vez que, as plumas estão visivelmente separadas das sementes.

3.2 MÉTODOS

A seguir será feita a descrição das várias etapas e suas respectivas funções dentro do processo de caracterização, obtenção de nanocelulose e compósitos de paina.

3.2.1 Caracterização química parcial

A composição química da paina (paina *in natura*) foi avaliada através do teor de umidade, cinzas, solubilidade em hidróxido de sódio, água quente e água fria; extrativos em etanol, etanol: tolueno, extrativos totais e teor de lignina. Resultados estes que serviram no direcionamento do tratamento de deslignificação. Também foram realizadas nesta etapa as análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

3.2.1.1 Determinação da umidade

O teor de umidade base seca mostra a porcentagem de água presente na fibra em relação ao peso seco, enquanto a %A.S. (absolutamente seco ou consistência) mostra a porcentagem de material sólido presente na mistura fibra e água. A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T264, que avalia a umidade por análise gravimétrica.

O percentual de umidade em base úmida foi calculado a partir da EQUAÇÃO 1 e o absolutamente seco (A.S.) a partir da EQUAÇÃO 2, onde P_u corresponde ao peso da amostra úmida e P_s ao peso da amostra seca (após retirada da estufa):

EQUAÇÃO 1 – CÁLCULO DO PERCENTUAL DE UMIDADE

$$Umidade (\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_u} \times 100$$

EQUAÇÃO 2 – CÁLCULO DO PERCENTUAL ABSOLUTAMENTE SECO

$$A.S (\%) = \frac{P_s}{P_u} \times 100$$

3.2.1.2 Determinação de cinzas

O teor de cinzas determina a quantidade de material inorgânico presente na fibra, na forma de óxidos. A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T211-om-12.

O valor do teor de cinzas (T_c) obteve-se na subtração do peso das cinzas juntamente com o peso do cadinho (P_{ac}) menos o peso do cadinho (P_c) dividido pelo peso da amostra seca (P_{as}), conforme EQUAÇÃO 3.

EQUAÇÃO 3 – CÁLCULO DO TEOR DE CINZAS

$$T_c = \left(\frac{P_{ac} - P_c}{P_{as}} \right) \times 100$$

3.2.1.3 Determinação de solúveis em água fria

Este método tem por objetivo determinar a solubilidade de substâncias da fibra em água fria, quando reduzida em serragem. A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T1-os-50.

Pesou-se em balança analítica aproximadamente 2 gramas secos de paina, os materiais foram passados para béqueres de 400 mL e adicionados 300 mL de água destilada. Os materiais foram mantidos à temperatura ambiente durante 48 horas.

Após este período as misturas foram passadas para cadinhos filtrantes previamente tarado (secos em estufa, resfriado em dessecador e anotado seu valor), onde filtrou-se as misturas com aproximadamente 100 mL de água deionizada. Após a filtragem os cadinhos foram colocados em estufa à 105°C durante 24 horas. Após o resfriamento em dessecador os cadinhos filtrantes foram pesados. Foi utilizada a EQUAÇÃO 4 para o cálculo do teor de extrativos em água fria (TE_{af}).

EQUAÇÃO 4 – CÁLCULO DO TEOR DE EXTRATIVOS EM ÁGUA FRIA

$$TE_{af} = \frac{P_{as} - (P_{ac} - P_c)}{P_{as}} \times 100$$

3.2.1.4 Determinação de solúveis em hidróxido de sódio (NaOH)

Este método tem por objetivo determinar a solubilidade em NaOH a 1 % da fibra. É usado geralmente para determinação do grau de ataque da fibra por fungos e outros agentes de deterioração. A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T4-os-59 combinada com T212.

Em balança analítica pesou-se aproximadamente 2 gramas secos da fibra, onde foram acondicionados em Erlenmeyer de 250 mL. Foram acrescentados 100 mL de solução de NaOH, tampados e colocados para aquecimento em banho-maria com água em ebulição durante 1 hora. Agitou-se cuidadosamente nos tempos de 10', 15' e 25' após a início. Em cadinho filtrante previamente tarado (secos em estufa, resfriado em dessecador e anotado seu valor), as misturas foram filtradas e lavadas com água destilada em ebulição, 50 mL de solução de ácido acético 10 % e novamente com água deionizada quente. Os cadinhos foram mantidos em estufa durante 24 horas. Após a retirada, os cadinhos passaram pelo resfriamento em dessecador, e foram pesados posteriormente. O teor de extrativos (TE) foi obtido através de acordo com a EQUAÇÃO 5.

EQUAÇÃO 5 – CÁLCULO DO TEOR DE EXTRATIVOS

$$TE = \frac{P_{as} - (P_{ac} - P_c)}{P_{as}} \times 100$$

3.2.1.5 Determinação de solúveis em água quente

Este método tem por objetivo determinar a solubilidade de substâncias da fibra em água quente. A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T1-os-50 combinada com T207.

Em balança analítica pesou-se aproximadamente 2 gramas secos da fibra, onde foram acondicionados em Erlenmeyer de 250 mL. Foram acrescentados 100 mL de água deionizada, tampados e colocados em aquecimento no banho-maria com água em ebulição durante 3 horas. Em cadinho filtrante previamente tarado (secos em estufa, resfriado em dessecador e anotado seu valor), as misturas foram filtradas e lavadas com aproximadamente 100 mL de água destilada em ebulição. Os cadinhos foram mantidos em estufa durante 24 horas. Após a retirada, os cadinhos passaram pelo resfriamento em dessecador, e foram pesados posteriormente. O teor de extrativos em água quente (TEaq) foi obtido através de acordo com a EQUAÇÃO 6.

EQUAÇÃO 6 – CÁLCULO DO TEOR DE EXTRATIVOS EM ÁGUA QUENTE

$$TE_{aq} = \frac{P_{as} - (P_{ac} - P_c)}{P_{as}} \times 100$$

3.2.1.6 Determinação de extrativos em etanol: tolueno

Este método tem por objetivo determinar o teor de substâncias extraíveis da fibra em solução de etanol: tolueno (50:50). A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T204.

Em balança analítica foram pesados aproximadamente 2 gramas secos da fibra e transferiu-se para cartuchos de extração. Os cartuchos foram tampados com algodão, identificados com lápis e acondicionados no aparelho de Soxhlet. Em balões de extração foram colocadas “pedrinhas” de porcelana e deixados em estufa durante 2 horas. Após a retirada, foram colocados no dessecador para resfriamento e pesados posteriormente. Logo após, foram adicionados 200 mL de mistura de 50 % de etanol e 50 % de tolueno. O balão foi conectado ao aparelho de Soxhlet, e realizou-se a extração durante 6 horas. Após a recuperação do solvente, os balões foram secos em estufa durante 24 horas. Após este período os balões foram acondicionados em

dessecador para resfriamento e pesados logo após. O teor de extrativos em etanol e tolueno (TEet) foi obtido através de acordo com a EQUAÇÃO 7.

EQUAÇÃO 7 – CÁLCULO DO TEOR DE EXTRATIVOS EM ETANOL E ETANOL: TOLUENO

$$TEet = \frac{Peb - Pb}{Pas} \times 100$$

3.2.1.7 Determinação de extrativos em etanol

Este método tem por objetivo determinar o teor de substâncias extraíveis da fibra em solventes orgânicos: etanol, diclorometano, éter etílico, entre outros. A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T204-cm7.

Em balança analítica foram pesados aproximadamente 2 gramas secos da fibra e transferiu-se para cartuchos de extração. Os cartuchos foram tampados com algodão, identificados com lápis e acondicionados no aparelho de Soxhlet. Em balões de extração foram colocadas “pedrinhas” de porcelana e deixados em estufa durante 2 horas. Após a retirada, foram colocados no dessecador para resfriamento e pesados posteriormente. Logo após, foram adicionados 200 mL de etanol a 99,8 %. O balão foi conectado ao aparelho de Soxhlet, e realizou-se a extração durante 6 horas. Após a recuperação do solvente, os balões foram secos em estufa durante 24 horas. Após este período os balões foram acondicionados em dessecador para resfriamento e pesados logo após. O teor de extrativos em etanol (TEe) foi obtido através de acordo com a EQUAÇÃO 8.

EQUAÇÃO 8 – CÁLCULO DO TEOR DE EXTRATIVOS EM ETANOL

$$TEe = \frac{Peb - Pb}{Pas} \times 100$$

3.2.1.8 Determinação de extrativos totais

Este método tem por objetivo determinar o teor total de substâncias extraíveis da fibra (extrativos totais). A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T264.

O conteúdo dos cartuchos resultante da determinação de etanol foram colocados em Erlenmeyer de 1 litro e adicionado 500 mL de água deionizada fervendo, em banho-maria foram tampados e permaneceram durante 1 hora. Em cadinhos filtrantes previamente tarados (secos em estufa, resfriado em dessecador e anotado seu valor), as misturas foram filtradas e colocados em estufa durante 24 horas. Os cadinhos foram retirados, acondicionados em dessecador para resfriamento e posteriormente pesados. O teor de extrativos totais (TEt) foi obtido através de acordo com a EQUAÇÃO 9.

EQUAÇÃO 9 – CÁLCULO DO TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS

$$TEt = \frac{Pas - (Pac - Pc)}{Pas} \times 100$$

3.2.1.9 Determinação de teor de lignina

Este método tem por objetivo calcular o teor de lignina na fibra. A metodologia utilizada foi segundo a norma TAPPI T13-os-54 combinada com T222. Do conteúdo resultante do procedimento de extrativos totais, foram pesados 1 grama seco de fibra e transferidos para béqueres pequenos. Foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico a 72 % durante 2 horas. Após este período as misturas foram passadas para Erlenmeyer de 1 litro e adicionado 560 mL de água deionizada fervendo. Os materiais foram mantidos em banho-maria por 4 horas. Em cadinhos filtrantes tarados, as misturas foram filtradas e posteriormente levadas para estufa e permaneceram durante 24 horas. Os cadinhos filtrantes foram retirados, acondicionados em dessecador para resfriamento e posteriormente pesados. O teor de lignina (TI) foi obtido através de acordo com a EQUAÇÃO 10.

EQUAÇÃO 10 – CÁLCULO DO TEOR DE LIGNINA

$$Tl = \frac{Pac - Pc}{Pas} \times 100$$

3.2.2 Tratamento nas fibras de paina

As fibras de paina foram submetidas a três tratamentos distintos visando avaliar o mais eficiente na remoção de lignina, com base na obtenção do número *Kappa*.

- I. Tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH): As fibras selecionadas foram lavadas e secas em estufas e posteriormente submetidas ao tratamento alcalino com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 5 % (m/m), por 1 hora sob agitação mecânica, a 70 °C. Após a completa individualização, a solução foi filtrada e as fibras enxaguadas abundantemente como descrito por CHAKER et al. (2013).
- II. Processo de deslignificação por clorito de sódio (NaClO₂): O processo de deslignificação aplicado foi adaptado de WISE et al. (1946). Para cada 10 g de polpa foram utilizadas 1,5 g de clorito de sódio a 80 % e 10 gotas de ácido acético glacial em 160 mL de água destilada. O material foi mantido em banho-maria a uma temperatura de 80 °C durante 1 hora. Foram realizadas três etapas de deslignificação, sendo que em cada intervalo a polpa foi lavada com água em abundância a fim de eliminar possíveis resíduos de NaClO₂.
- III. Hidróxido de sódio combinado a peróxido de hidrogênio (H₂O₂): Após o tratamento alcalino, as fibras foram branqueadas com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 4 % (m/m) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 24 % (m/m), na proporção de 1:1, durante 2 horas sob agitação mecânica constante, a 50 °C. Ru; Qian (2015).

3.2.2.1 Determinação do número *Kappa*

Para determinação do número *Kappa* foi seguida a metodologia de análise norma TAPPI T236. Esta etapa do processo teve por objetivo determinar quantitativamente o teor de lignina resultante nas fibras após o processo de deslignificação.

Inicialmente ocorreu a homogeneização das fibras em 800 mL de água destilada até obter a fibra totalmente dispersa na água, evitando feixes de fibras

desproporcionais na mistura. Juntamente foram adicionados 100 mL de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 4 N e 100 mL de solução de permanganato de potássio 0,1 N.

A mistura foi mantida sob temperatura constante de 25 °C e permaneceu em agitação por exatos 10 minutos. Logo após foram adicionados 20 mL da solução de iodeto de potássio (KI) e como indicador a solução de amido a 0,5 %. Após, esta mistura foi titulada com solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₄) 0,2 N até o aparecimento de uma cor azulada. O volume de tiosulfato de sódio consumido ao final da titulação foi convertido para o valor aproximado de lignina presente nas fibras. O cálculo do número *kappa* (k) é obtido pela multiplicação da quantidade em mL de permanganato realmente consumida (p) pelo fator de correção para 50 % consumido de permanganato (f). O denominador do cálculo refere-se ao peso da polpa sem umidade na amostra, em gramas (w), conforme mostra a EQUAÇÃO 11.

EQUAÇÃO 11 – CÁLCULO DO NÚMERO *KAPPA*

$$K = \frac{p \times f}{w} ; p = \frac{(b - a)N}{0,1}$$

3.2.2.2 Remoção da cera da fibra de paina

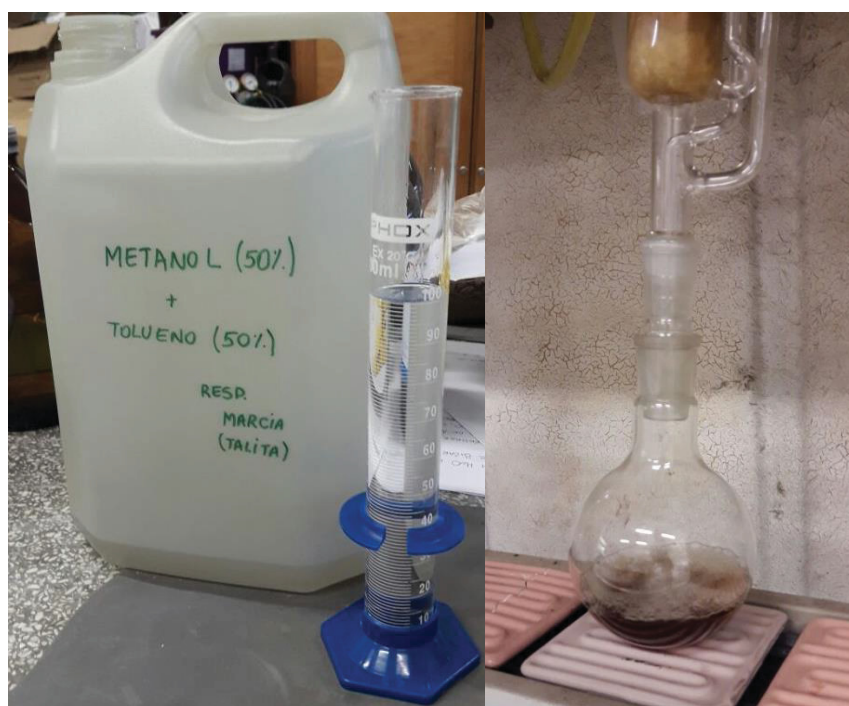
Uma das etapas de processamento da paina foi a remoção de cera da fibra, etapa esta que não estava prevista inicialmente. Esta necessidade surgiu devido ao aspecto hidrofóbico da fibra que dificultou todos os procedimentos de caracterização e utilização deste material, inclusive o de fabricação da nanocelulose.

A fibra com característica hidrofóbica repele a água, e a paina em especial formava aglomerados no meio aquoso, pequenos tuchos, que devido ao seu volume não passavam pelo moinho de pedras, não gerando assim a nanocelulose. Outro fator que incentivou a procura deste tratamento adicional na fibra foi o fato da nanocelulose de paina não gerar um gel, aspecto este, comum às suspensões de nanofibrilas de celulose.

A remoção de ceras se deu pela extração em aparelho Soxhlet, conforme FIGURA 9, em um procedimento semelhante ao dos extrativos, porém com uso do metanol-tolueno em um reciclo durante 24 h (ANNUNCIADO, 2005).

Em balança analítica foram pesados aproximadamente 20 gramas secos da fibra e transferiu-se para cartuchos de extração. Os cartuchos foram tampados com algodão, identificados com lápis e acondicionados no extrator. Logo após, foram adicionados 200 mL de mistura de 50 % de metanol e 50 % de tolueno. O balão foi conectado ao aparelho de Soxhlet, e realizou-se a extração durante 24 horas.

FIGURA 9 – REMOÇÃO DE CERAS EM SOXHLET



FONTE: O autor (2017).

Durante o estudo da fibra da paina foram necessários vários testes isolados para conhecer a fibra e seu comportamento. Foram feitos também alguns experimentos para a avaliação do efeito das ceras contida na paina na produção da nanocelulose. Um experimento isolado feito foi o da obtenção da nanocelulose de paina sem branqueamento. Um teste isolado feito foi a extração da cera sem a designificação prévia da fibra conforme descrito no item 3.2.2. Este experimento objetivava saber se era possível obter nanofibra de paina somente com o processo de retirada das ceras da fibra, sem o processo de designificação. Este procedimento seguiu o descrito no item 3.2.2.2, porém com a fibra no estado *in natura*, ou seja, a fibra foi retirada da natureza e colocada diretamente nos balões de extração de cera, sem nenhum tratamento prévio.

3.2.3 Obtenção de nanocelulose da fibra de paina

O processo mecânico de obtenção de celulose nanofibrilada promove a desintegração da parede celular da fibra, expondo as fibrilas e microfibrilas de celulose. (HENRIKSSON *et al.*, 2008)

O equipamento utilizado para este processo foi o moinho Super Mascolloider (Modelo, Masuko Sangyo, Cidade, País) conforme ilustrado na FIGURA 10, que consiste em um conjunto sobreposto de discos de pedras de carbetto de silício, sendo um dos discos de pedra rotativo e um disco de pedra fixa com uma abertura ajustável entre eles, para que a polpa celulósica seja cisalhada e desfibrilada pelo contato mecânico e consequentemente reduzida a tamanhos menores (nanométricos).

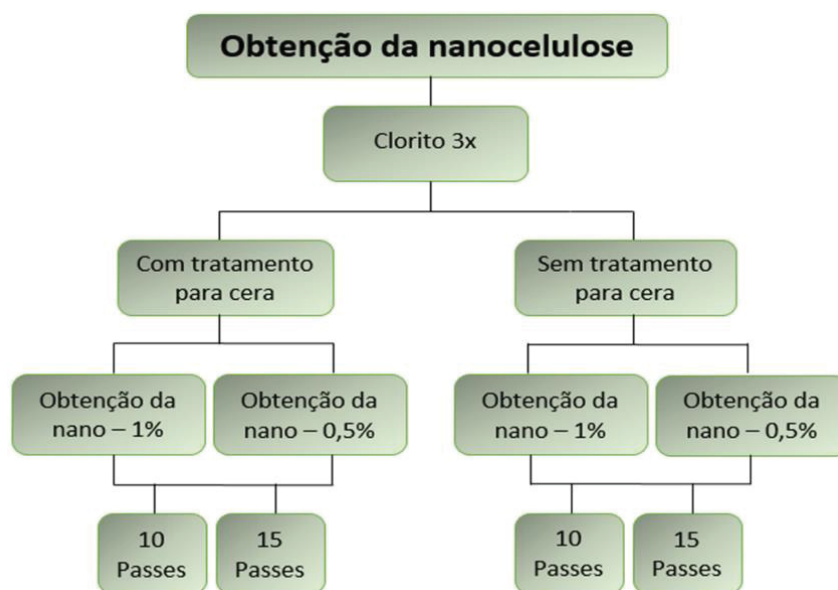
FIGURA 10 – MOINHO SUPER MASCOLLOIDER MASUKO SANGYO



FONTE: O autor (2017).

Para a obtenção das nanocelulose de paina, os parâmetros utilizados no moinho foram a rotação de 1500 rpm, a distância entre discos de 0,1 mm e número de passes de 5 e 10 passes, determinações estas baseadas no conhecimento empírico da fibra adquirido durante o desenvolvimento deste trabalho.

FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE



FONTE: O autor (2017).

Na FIGURA 11 é possível observar como foram organizadas as amostras de nanocelulose de paina.

A partir deste momento as nanoceluloses obtidas seguirão uma nomenclatura, conforme a TABELA 1 que ajudará no entendimento e gerenciamento das amostras e resultados das análises. Estas amostras de nanocelulose receberam nomes com a letra P (de paina) e serão numeradas de 1 a 8, sendo que a mudança entre elas ocorrerá no tratamento com e sem cera, no número de passes da nanocelulose pelo moinho e na concentração da nanocelulose que poderá ser de 0,5 % ou 1 %.

TABELA 1 – NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DE NANOCELULOSE

Nomenclatura da amostra	Tratamento para ceras	Número de passes	Concentração da nanocelulose
P1	Com cera	10 passes	0,5 %
P2	Com cera	15 passes	0,5 %
P3	Com cera	10 passes	1,0 %
P4	Com cera	15 passes	1,0 %
P5	Sem cera	10 passes	0,5 %
P6	Sem cera	15 passes	0,5 %
P7	Sem cera	10 passes	1,0 %
P8	Sem cera	15 passes	1,0 %

FONTE: O autor (2017).

3.2.4 Obtenção dos compósitos de nanocelulose de paina e PVAc

Para a obtenção dos compósitos foram utilizados PVAc em emulsão (50 %), que é um adesivo a base de acetato de polivinila utilizado comumente como cola de madeira, juntamente com a nanocelulose de paina, que foram adicionadas em proporções de 0,5; 0,75 e 1,0 % de seu peso em base seca.

Os cálculos da composição dos filmes seguiram a EQUAÇÃO 2 para o cálculo do percentual absolutamente seco e a EQUAÇÃO 12 para o cálculo da gramatura do filme.

EQUAÇÃO 12 – CÁLCULO DA GRAMATURA DO FILME

$$Gramatura = \frac{MS}{A}$$

O objetivo principal dos compósitos neste estudo, foi avaliar a capacidade da nanocelulose de paina de atuar como reforço físico nos filmes de PVAc.

O processo de formação dos filmes foi através do método *casting*, a homogeneização se processou no agitador magnético durante 10 minutos em velocidade baixa constante, em temperatura ambiente conforme FIGURA 12. O compósito foi submetido à evaporação de água em fôrmas de silicone sobre uma mesa nivelada, conforme representado pela FIGURA 12, onde permaneceu em umidade e temperatura controlada durante 48 horas em uma sala climatizada em temperatura de 23 °C ± 2 °C e umidade relativa de 50 % ± 2 % seguindo a norma TAPPI T402 – om 94, localizada no laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná.

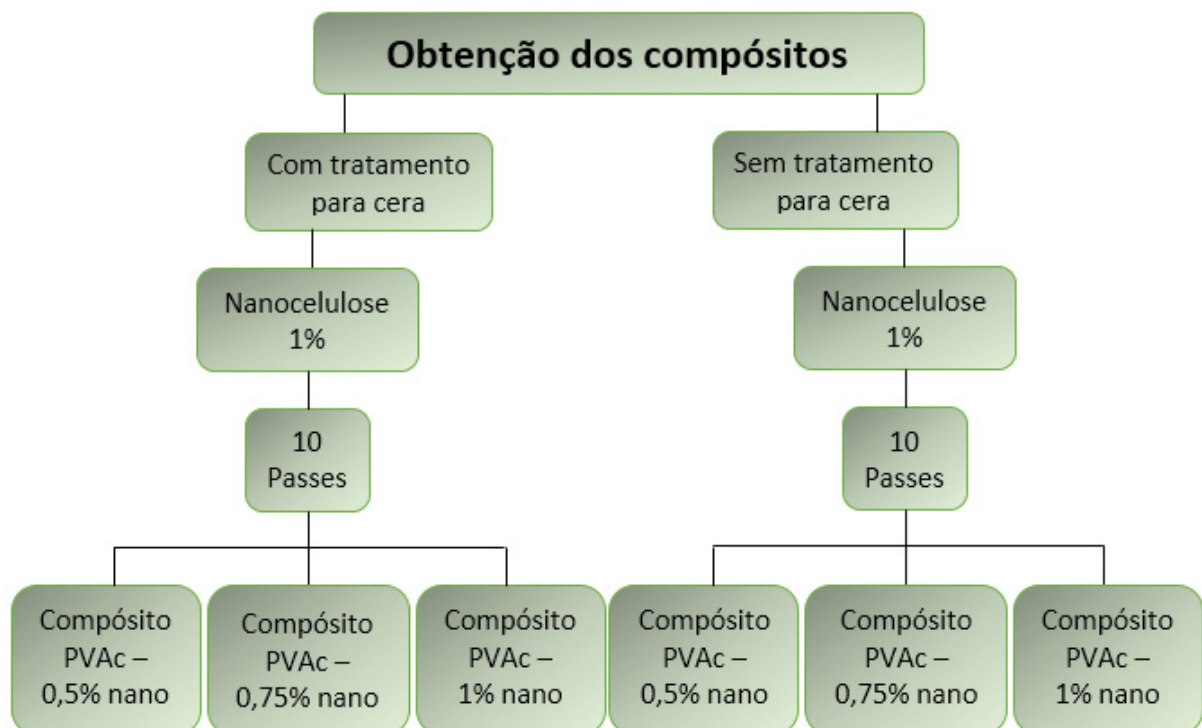
FIGURA 12 – AGITAÇÃO *CASTING* E PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS



FONTE: O autor (2017).

Na FIGURA 13 é possível observar como foram organizadas as amostras de compósitos de paina.

FIGURA 13 – FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS



FONTE: O autor (2017).

3.2.5 Análise de difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas de Raios X da nanocelulose de paina foram observados utilizando um Difratorômetro modelo D-500 da marca Siemens, com uma fonte de radiação Cu-K α com comprimento de onda de 1,5418 Å. As amostras foram expostas com operação de 34 kV e uma corrente de 25 mA, com velocidade de 6 segundos a 0,04°. Este equipamento encontra-se localizado no Departamento de Química da Universidade de Guadalajara, no México.

3.2.6 Análise FTIR (espectroscopia no infravermelho)

Análise realizada na fibra de paina, que teve por objetivo avaliar os grupos funcionais do material, utilizou um Espectrofotômetro de Infravermelho de transformada de Fourier modelo Nicolet 870, com uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, com 16 (dezesesseis) varreduras e uma resolução de 4 cm⁻¹. A técnica utilizada foi a ATR (Refrectância Total Atenuada). Este aparelho encontra-se na Universidad de Guadalajara no México.

3.2.7 Análise MET (microscopia eletrônica de transmissão)

A caracterização das estruturas e as dimensões da suspensão da nanocelulose de Paina foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol – JEM 1200EX-II – com câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC 1000B) localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram acondicionadas em telas de parlódio, para uma melhor visualização foram realizadas diluições a partir de 5 µL da suspensão de nanocelulose em 20 mL de água destilada.

3.2.8 Análise MEV (microscopia eletrônica de varredura)

A morfologia da fibra da paina foi estudada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JMS 6360LV. As fibras foram metalizadas com ouro para um melhor contraste das imagens. Este equipamento encontra-se localizado no Departamento de Química da Universidad de Guadalajara no México.

Para visualizar as estruturas e dimensões das suspensões de nanocelulose da Paina foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan modelo VEGA 3 LMU do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. As

amostras foram colocadas em suportes metálicos recobertas com fitas condutoras de cobre, sobre as quais, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, depositou-se uma gota de nanocelulose. Posteriormente elas passaram por secagem em estufa a 40 °C durante 2 horas. Após a secagem as amostras receberam uma fina camada de ouro por *sputtering* para prover condutibilidade elétrica na superfície e aumentar a emissão de elétrons secundários, obtendo assim, imagens de melhor qualidade.

3.2.9 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Com o objetivo de fazer a análise térmica da nanocelulose de paina foram realizadas medições no aparelho Discovery DSC, localizado no Departamento de Química da Universidad de Guadalajara no México.

Para esta análise as amostras de nano foram colocadas sob uma cápsula de alumínio de aproximadamente 1 cm de diâmetro, uma vez no aparelho elas foram submetidas a um aquecimento até a temperatura de 400°C, em atmosfera inerte, numa razão de aquecimento de 10 °C/min em todos os intervalos. A amostra permaneceu por 1 minuto em cada extremo de temperatura para estabilização.

Para o preparo da amostra a nanocelulose passou por secagem em estufa durante 7 dias à 40°C. Após a secagem o material foi cortado de forma a caber nas pequenas cápsulas de alumínio, o material foi pesado e prensado antes de ser colocado no aparelho de DSC.

3.2.10 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas TGA da fibra de Paina que tem por objetivo observar a estabilidade térmica do material analisado, foram obtidos no equipamento Perkin Elmer modelo TGA-8000 em uma faixa de temperatura de 40 a 700°C, com aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. Este equipamento está localizado no departamento de Química da Universidad de Guadalajara no México.

3.2.11 Teste mecânico de tração nos compósitos

O ensaio de tração consiste em submeter o material a uma carga axial que tende a alongá-lo até a ruptura, com a finalidade de conhecer como os materiais reagem aos esforços de tração, bem como seus limites de tração mediante à carga aplicada. Neste estudo o teste de tração teve a finalidade de avaliar se a nanocelulose reforçou o polímero ou não. Para isso foram comparadas amostras com e sem o reforço da nanocelulose de paina.

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento Instron (Emic, Brasil) conforme FIGURA 14, as amostras de filmes compósitos reforçados com as nanoceluloses obtidas (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e P8) nos diferentes processos. O resultado obtido para cada filme compósito é a média dos resultados de 5 amostras, cada uma delas com 6 cm de comprimento por 1,5 cm de altura, seguindo a norma ASTM D882-02 para o armazenamento do material antes do ensaio. A altura de ensaio entre as garras foi de 40 mm, a célula de carga utilizada foi de 100 N. A espessura dos filmes foram medidas em três pontos do corpo de prova através do aparelho Regmed (Brasil). Estes equipamentos estão localizados no Departamento de Odontologia da Universidade Positivo.

FIGURA 14 – ENSAIO DE TRAÇÃO NO EQUIPAMENTO INSTRON



FONTE: O autor (2018).

As amostras dos compósitos de nanocelulose em forma de filme receberam sua nomenclatura conforme a TABELA 2. Os nomes foram classificados de 1 a 7,

sendo que o filme 1 é de PVAc puro, sem adição de nanocelulose, este tem a finalidade de comparação de resultado com os demais que receberam o reforço, os demais filmes de 2 a 7 variam nas condições com e sem cera e nas suas respectivas concentrações de nanocelulose no filme, que variou entre 0,5, 0,75 e 1,0 % de adição de nanocelulose.

TABELA 2 – NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DOS FILMES COMPÓSITOS

Nomenclatura da amostra	Tipo de nanocelulose	Concentração de nanocelulose no PVAc
Filme 1	PVAc puro	
Filme 2	Com cera	0,5 %
Filme 3	Com cera	0,75 %
Filme 4	Com cera	1,0 %
Filme 5	Sem cera	0,5 %
Filme 6	Sem cera	0,75 %
Filme 7	Sem cera	1,0 %

FONTE: O autor (2018).

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a execução do presente projeto de pesquisa, discutindo dados relativos às fibras e nanofibra de paina, bem como suas caracterizações e aplicações em materiais compósitos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES NA FIBRA DA PAINA

A seguir os resultados das etapas e suas respectivas funções dentro do processo da análise e caracterização da paina.

4.1.1 Caracterização química da paina

A TABELA 3 mostra os resultados relativos à composição e solubilidade da paina. Cada análise foi feita com 2g secas de amostra, com os respectivos valores

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO E SOLUBILIDADE DA FIBRA DE PAINA BRUTA

Determinações	Teor (%)
Umidade	10,00 ± 0,10
Cinzas	0,85 ± 0,03
Solubilidade em água fria	3,14 ± 0,60
Solubilidade em hidróxido de sódio	24,12 ± 0,20
Solubilidade em água quente	3,21 ± 1,80
Extrativos em etanol/tolueno	2,10 ± 0,35
Extrativos em etanol	1,05 ± 0,63
Extrativos totais	2,86 ± 0,47
Teor de lignina	16,20 ± 2,50

FONTE: O autor (2017).

Segundo Salazar (2000), o teor de umidade está diretamente relacionado com a biodegradação das fibras, uma vez que microrganismos deteriorantes necessitam de água livre para realização de suas atividades metabólicas. A umidade da paina se

mostrou mediana entre a fibra de coco (12,0) e o algodão (8,0), o que a coloca entre o padrão médio de uma fibra no quesito biodegradação (ANNUNCIADO, 2005).

A determinação do teor de cinzas refere-se à porção inorgânica da fibra, ou seja, componentes como potássio, cálcio, silício e magnésio. A quantidade de cinzas é inversamente proporcional à quantidade de matéria orgânica combustível (SKOOG et al., 2006).

A solubilização em hidróxido de sódio demonstra o comportamento da planta perante o ataque químico. A estrutura fina dos materiais celulósicos é composta por regiões cristalinas e amorfas. As regiões amorfas absorvem facilmente produtos químicos, enquanto as regiões cristalinas dificultam a penetração química nas fibras (ABRAHAMA et al., 2013).

Os principais componentes da fração solúvel em água são carboidratos, proteínas e sais inorgânicos. A distinção entre os componentes extraíveis não é precisa, por exemplo, os taninos que são principalmente solúveis em água quente, mas também são encontrados em extratos alcoólicos (KLOCK et al., 2005).

Os extrativos são compostos que podem ser extraídos de materiais lignocelulósicos, tanto por solventes polares quanto por apolares, que não são componentes estruturais da parede celular. Os extrativos podem variar quantitativa ou qualitativamente, oscilando, em materiais provenientes de madeiras, de 2 % a 5 %, podendo alcançar teores de 15 % em algumas espécies tropicais (MORAIS et al., 2010). Os teores de extrativos mostram que a paina possui um alto teor de óleos e graxos, o que aumentam sua resistência natural, podendo dificultar o intumescimento das fibras em água e a efetividade de tratamentos mecânicos como o de desfibrilação.

A lignina se caracteriza pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e susceptibilidade à hidrólise alcalina. O teor obtido pelo método lignina de Klason foi de $16,20 \pm 2,5$ %. Segundo Klock et al. (2005) a composição média de lignina das fibras oriundas de materiais folhosos são de 20 ± 4 %. O baixo teor de lignina ajuda na obtenção da nanocelulose. A lignina é responsável pela rigidez da parede celular na fibra, sendo assim, o baixo teor indica que a superfície do material será mais facilmente atingida, favorecendo assim a desfibrilação mecânica na obtenção da nanocelulose.

A partir dos resultados obtidos se observou a baixa solubilidade das fibras em água, bem como uma maior capacidade de extração pela solução de hidróxido de

sódio, fatores estes que determinaram a aplicação da etapa de tratamento alcalino durante o processo de deslignificação das fibras.

4.1.2 Determinação do número *Kappa*

Na FIGURA 15 é possível observar as amostras de paina submetidas aos três tratamentos químicos experimentados no estudo, com suas respectivas diferenças de cor adquiridas após cada um deles. As fibras tratadas com clorito de sódio resultaram na cor mais branca, porém foram as mais fragilizadas pelo tratamento, sendo facilmente desintegrada com as mãos. Já no tratamento de hidróxido de sódio e clorito de sódio observou-se uma coloração amarelada, as fibras também ficaram frágeis. E por fim, no tratamento com hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, observa-se a fibra mais escurecida do que no seu estado *in natura*, permeando um tom amarelo queimado. Quanto a resistência do material variava pouco da planta sem tratamento.

FIGURA 15 – FIBRAS DE PAINA APÓS PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO



FONTE: O autor (2017).

A remoção da lignina das fibras pode ser determinada quantitativamente através da determinação do número *Kappa*. O método resulta no volume de permanganato de potássio consumido pela fibra, através da oxidação da lignina residual. Na TABELA 4 os valores encontrados do número *Kappa*, bem como o tipo de ataque químico sofrido pelas fibras são mencionados.

TABELA 4 – NÚMERO *KAPPA* E TEOR DE LIGNINA CORRESPONDENTE

Ataque químico	Número <i>Kappa</i>	Teor de lignina correspondente (%)
Hidróxido de sódio + peróxido de hidrogênio (3x)	76,65	9,96
Hidróxido de sódio + clorito de sódio (3x)	24,76	3,22
Clorito de sódio (3x)	11,98	1,56

FONTE: O autor (2017).

O processo mais efetivo na deslignificação, apontado pelo menor número *Kappa* foi com a utilização de clorito de sódio (NaClO_2), este processo foi o que também deixou a fibra mais branca. O teor de lignina correspondente de 1,56 % encontrado após este processo por ataque químico facilita o processo de desfibrilação para a obtenção da nanocelulose.

As amostras de fibras tratadas com o hidróxido de sódio passaram por uma modificação ocasionada pelo tratamento, sendo este, um rompimento da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila (OH) presente na estrutura da fibra, aumentando assim a rugosidade superficial. Este tratamento remove uma quantidade significativa de lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra, despolimerizando a celulose amorfa, removendo grande parte da hemicelulose das fibras (BELTRAMI et al., 2014).

No processo de deslignificação da fibra utilizando-se o clorito de sódio (NaClO_2) acidificadas com ácido acético (CH_3COOH), observa-se que a lignina reage com o clorito de sódio e ocorre uma fragmentação oxidativa da lignina e parte da lignina dissolve-se como cloreto de lignina. São empregadas condições ácidas para uma remoção de impurezas que estejam ligadas às superfícies das fibras. O percentual de aumento do componente de celulose e diminuição da lignina com cada etapa de processamento são as principais observações (ABRAHAM et al., 2013; CHEN et al., 2014).

Processos utilizando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são técnicas que costumam catalisar o processo de deslignificação, atacando a estrutura do anel de lignina. Normalmente, os agentes de oxidação são usados para melhorar os efeitos dos pré-tratamentos alcalinos. Este tratamento é adequado para a extração de celulose (sendo dificilmente decomposta sob essa condição), mais agressivo na lignina e parcialmente na hemicelulose. Este processo utilizando o peróxido de

hidrogênio apresenta uma seletividade deste, como agente de branqueamento, pois ele depende fortemente da concentração dos metais no material lignocelulósico (MAHECHA et al., 2015; LEE et al., 2014).

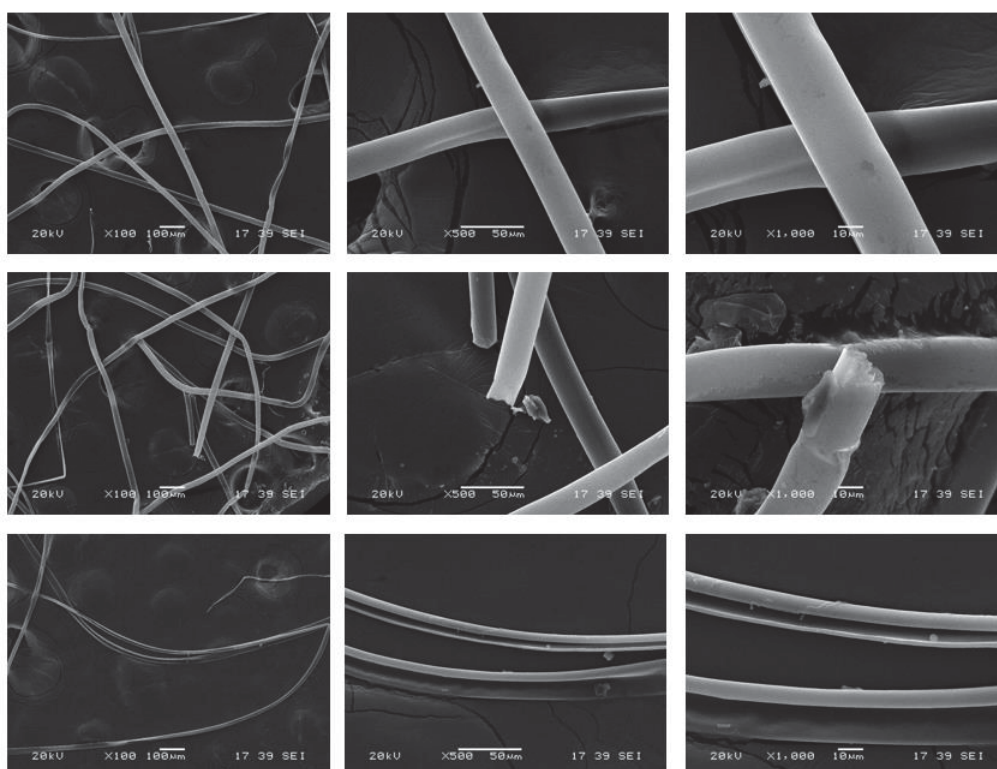
4.1.3 Caracterização morfológica da fibra da paina

A caracterização morfológica da fibra da paina se deu através das análises de MEV. A morfologia só se dá por microscopia, o FTIR foi para a análise química e o TGA para a avaliação da degradação térmica, a seguir.

4.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das análises de MEV realizada nas fibras de paina *in natura*, foi possível observar que se tratam de fibras com estrutura cilíndricas, longas e relativamente lisas, ou seja, sem muitas ramificações. Revelam também uma estrutura sem presença de poros, podendo ser indícios da presença de componentes como extrativos (ceras e graxas) (MTIBE et al, 2015).

FIGURA 16 – MEV DA FIBRA DE PAINA



FONTE: O autor (2018).

4.1.3.2 Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR)

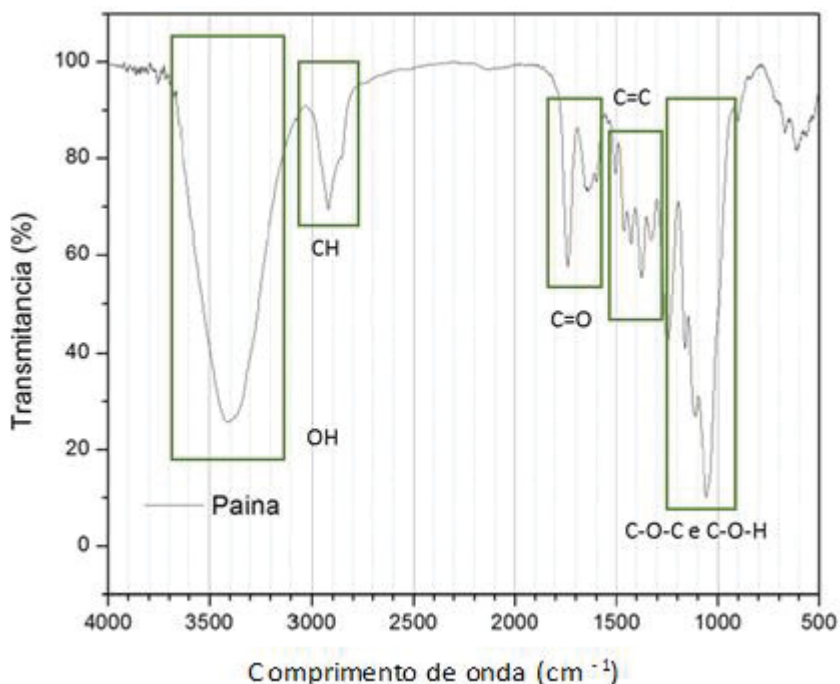
A FIGURA 17 mostra o espectro de infravermelho por Transformada de Fourier da fibra da paina, juntamente com as atribuições das bandas. A banda entre 3100 e 3800 cm^{-1} , característica da vibração OH, fornece indícios sobre as ligações hidrogênio, comum em amostras de materiais fibrosos não tratados, o que indica a presença de hemicelulose.

A banda em torno de 2900 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento das ligações -CH, presente na porção amorfa de celulose (CIOLACU et al, 2010);

Percebe-se, também, um sinal em 1430 cm^{-1} , que de acordo com Ciolacu (2010), corresponde a vibrações assimétricas de CH_2 . Conhecida como 'banda de cristalinidade', ela fornece uma estimativa quanto ao grau de cristalinidade da fibra. Quanto menor sua intensidade, mais amorfa é a amostra. Correspondente à lignina, a banda próxima à 1517 cm^{-1} , apresenta-se em menor intensidade em comparação ao pico de hemicelulose (DE ROSA et al, 2010; ABRAHAM et al, 2013).

Sinal em torno de 900 cm^{-1} refere-se ao estiramento de ligações C-O-C das ligações β -glicosídicas. Essa banda também está associada à porção amorfa da fibra. Quanto maior sua intensidade, mais amorfo é o material (CIOLACU et al, 2010).

FIGURA 17 – FTIR DA FIBRA DE PAINA



FONTE: O autor (2018).

4.1.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

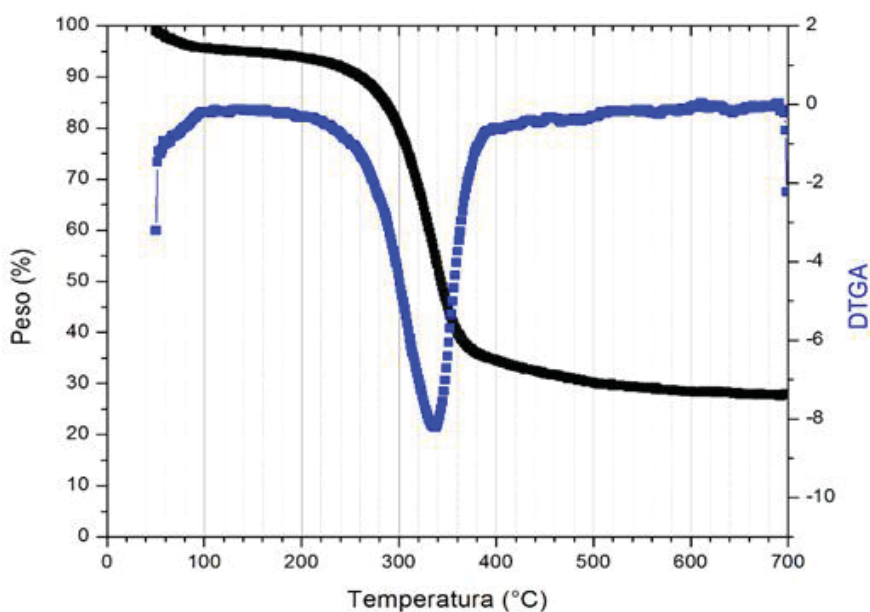
A literatura mostra que na faixa entre 250 a 380 °C ocorre a degradação da hemicelulose e celulose (SATYANARAYANA et al, 2013; BRAWNING, 2003). A degradação térmica da lignina envolve um largo intervalo de temperatura, iniciando a temperatura ambiente e resistindo até aproximadamente 900 °C (CHEN et al., 2011).

A FIGURA 18 apresenta a curva TGA da paina *in natura* que contém dois estágios de degradação térmica na faixa de 320 e 360 °C. O primeiro estágio de perda de massa ocorre entre 50 e 100°C que corresponde a vaporização da água na amostra. O segundo estágio de perda de massa apresenta pico de degradação que ocorre entre 200 e 350 °C, resultando na degradação térmica da celulose e hemicelulose.

O TGA da fibra bruta permitiu acompanhar o comportamento dela perante altas temperaturas, que se demonstrou satisfatória, com estabilidade em até 240 °C. Entre 25 e 150 °C as curvas apresentaram queda, o que corresponde à umidade absorvida na superfície do material.

Na faixa de 360 a 500 °C ocorre a decomposição final da fibra. Ocorre a pirólise da lignina e praticamente toda a degradação do componente celulósico.

FIGURA 18 – TGA DA FIBRA DE PAINA



FONTE: O autor (2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES NA NANOCELULOSE DA PAINA

A caracterização da nanocelulose de paina foi realizada através das análises de MEV, MET e DSC, considerando as características de preparação das amostras para cada técnica aplicada.

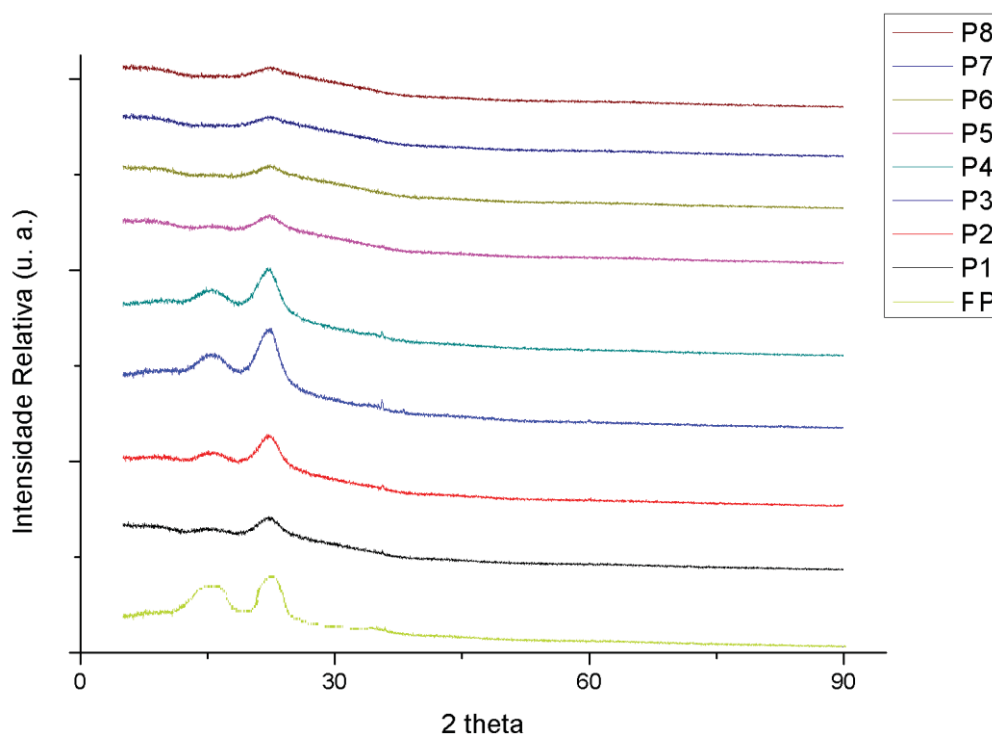
4.2.1 Análise de Difração de Raio-X (DRX)

Com auxílio do software OriginPro 8, foram obtidas as áreas das regiões cristalinas e amorfas, sendo que o índice de cristalinidade foi calculado pelo método Rietveld através do software Maud.

Na FIGURA 19 estão representados os difratogramas das oito amostras de nanocelulose e também da fibra de paina *in natura*. Enquanto na TABELA 5 são apresentados os valores da cristalinidade dos mesmos itens. A nomenclatura das amostras seguirá a especificação da TABELA 1 com o adendo da sigla FP que designa a análise feita na fibra de paina *in natura*.

De forma experimental é possível visualizar a eficiência dos tratamentos químicos na remoção dos constituintes amorfos através da análise de DRX. O difratograma representado na imagem da FIGURA 19 é típico de fibras lignocelulósicas, pois, apresenta vale amorfo por volta da região $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ e o pico cristalino por volta de $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ (ROSA et al., 2012).

FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DE RAIO-X DAS NANOCELULOSES



FONTE: O autor (2018).

TABELA 5 – ÍNDICE DE CRISTALINIDADE

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
P1	81,3
P2	86,6
P3	80,7
P4	69,1
P5	67,6
P6	88,9
P7	74,4
P8	78,4
FP	32,1

FONTE: O autor (2018).

Segundo CHEN et al. (2011) quanto maior a cristalinidade da fibra, maior é a resistência mecânica, sendo, então, uma grande vantagem para a produção de nanocelulose (CHEN et al., 2011).

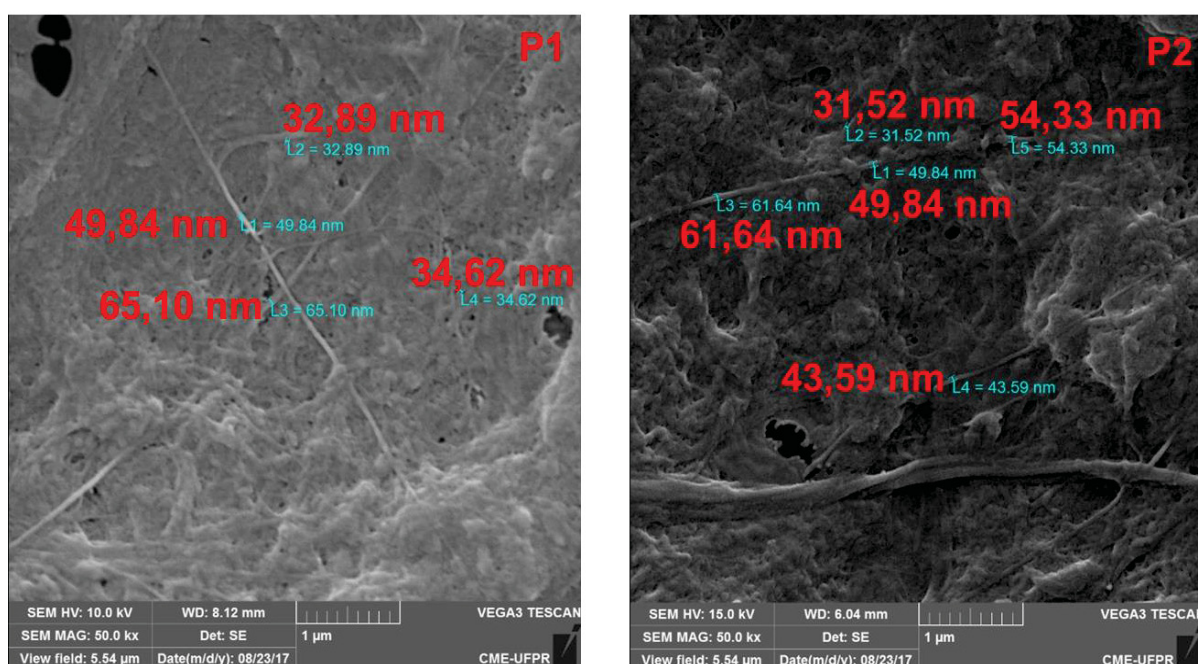
Os altos valores obtidos de cristalinidade das diferentes amostras de nanocelulose, próximo a 80 %, comparada ao resultado da fibra de paina no seu estado *in natura* 32 %, permite afirmar que após os tratamentos químicos de extração da lignina e demais elementos amorfos e produção da nanocelulose os processos utilizados promoveram a remoção da hemicelulose e lignina de forma satisfatória. (CORREA et al., 2010).

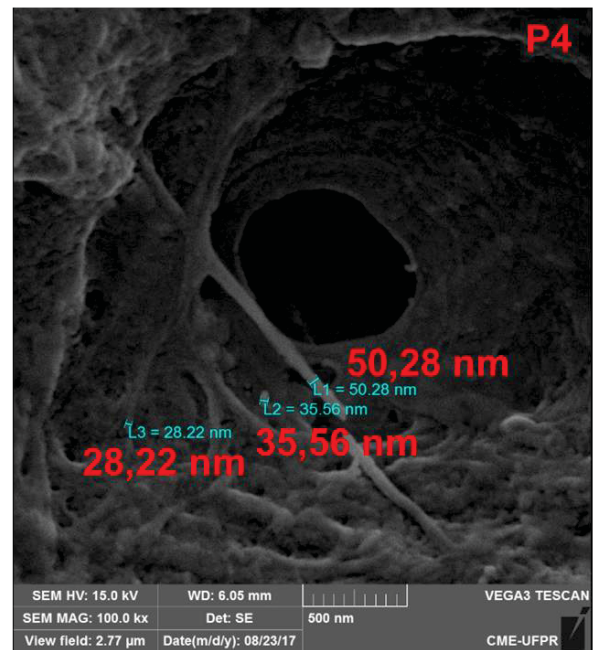
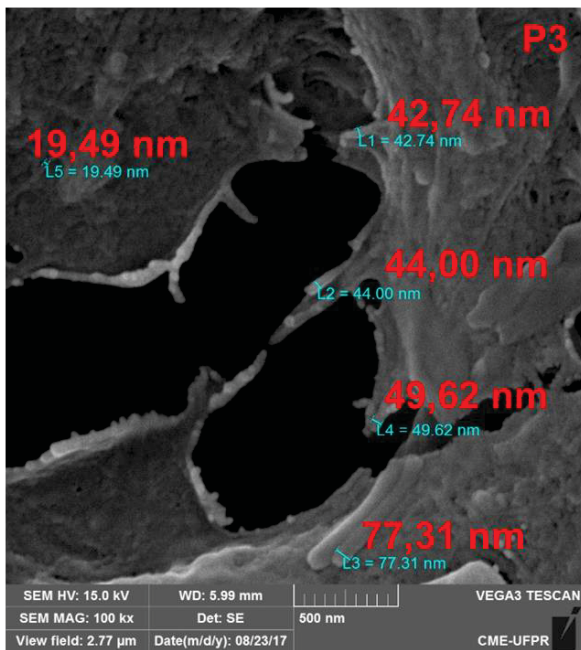
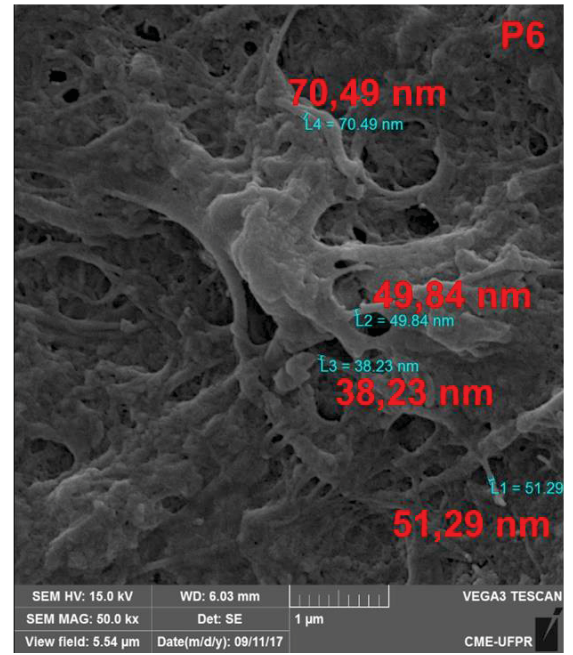
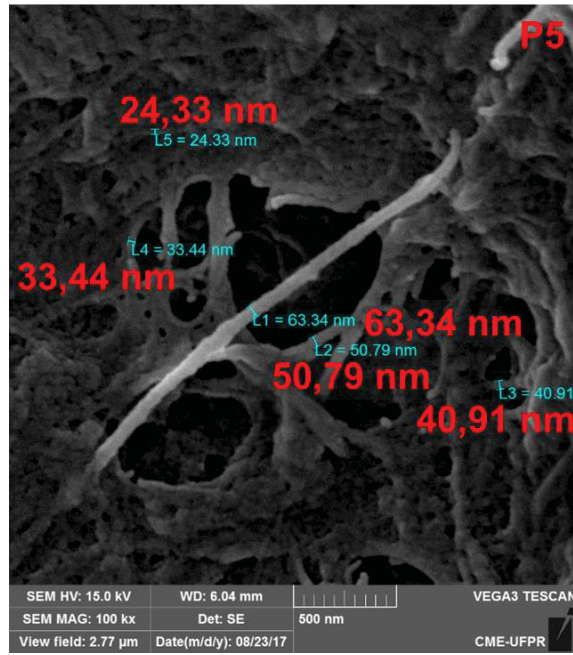
A quantidade de celulose da fibra é o único componente cristalino diretamente ligado a resistência à tração e o módulo de elasticidade, de forma que as propriedades mecânicas são diretamente proporcionais ao índice de cristalinidade (MARTIN et al., 2009).

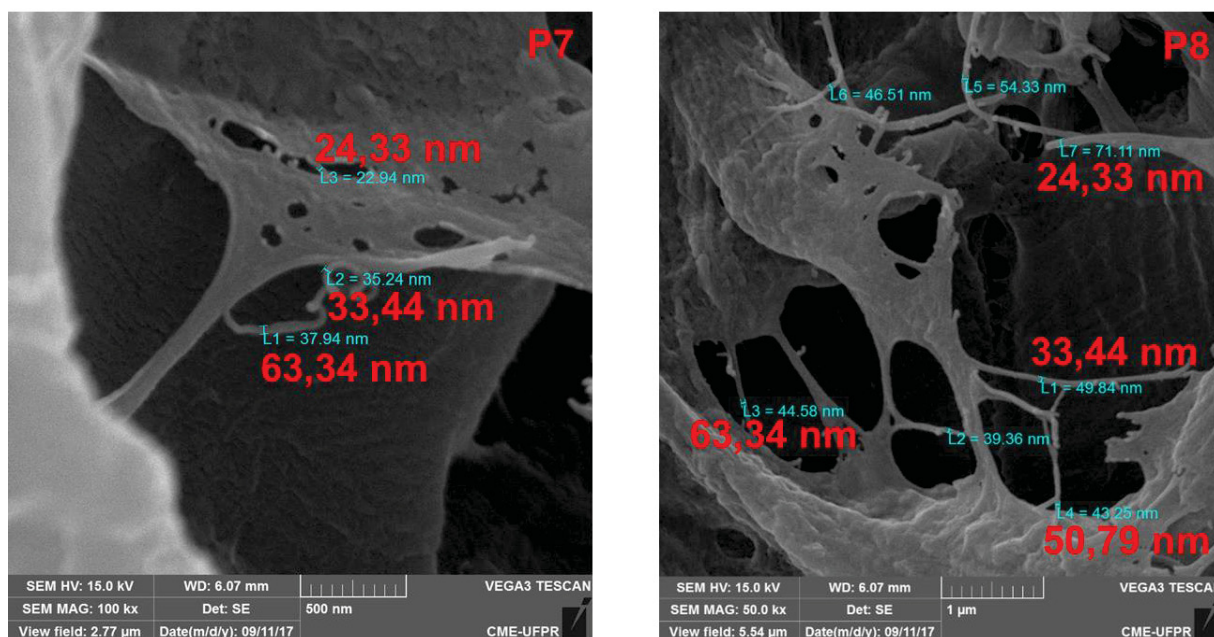
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Em comparação com a micrografia obtida para as amostras de nanofibras de paina, apresentada em seguida na FIGURA 20, é possível visualizar a presença de ramificações e diferenças significativas na estrutura das amostras. Compreende-se que para este tratamento mecânico as fibras passaram por tratamento com clorito de sódio (NaClO_2) e que cada imagem se refere a um teste distinto descrito na TABELA 1, conforme item 3.2.2 item II deste projeto.

FIGURA 20 – MEV DA NANOCELULOSE DE PAINA







FONTE: O autor (2018).

A presença de estrutura fibrilada impacta em diferenças significativas na morfologia das nanofibras de celulose, na literatura, diversos autores discorrem sobre diferentes fenômenos que ocorrem durante a obtenção de nanofibras de celulose. Segundo Abdul Khalil (2014) um deles é o processo de fibrilação interna, onde é observado um inchamento das fibras de celulose, geralmente difícil de ser observado através de análises de microscopia, aumentando sua porosidade e possibilitando a entrada de diferentes substâncias que possam melhorar a sua afinidade com uma matriz polimérica; outro processo é o de fibrilação externa, onde as fibras principais passam a se partir em diferentes fibras mais estreitas, unidas a uma fibra principal; um terceiro processo é onde ocorre a remoção completa das nanofibras da estrutura da fibra; um último processo pode ser mencionado como a redução apenas na espessura das fibras principais, gerado por desgaste mecânico (ABDUL KHALIL, 2014).

Nas micrografias apresentadas na FIGURA 20 é possível visualizar a presença de fibras principais com suas extremidades fibriladas, além da presença de nanofibras que não estão unidas às fibras principais, ou seja, as maiores. Os processos de fibrilação interna e de redução da espessura das fibras certamente ocorreram durante a obtenção mecânica de nanofibras, entretanto, esses processos são bastante difíceis de serem observados, já que não é possível isolar unicamente uma fibra realizando o estudo inicial e final.

É possível observar também a presença de uma rede de fibras, que é formada através do entrelaçamento de nanofibras soltas e das fibrilas presentes no extremo das fibras principais, isso pode estar associado às características da conformação das fibras e também, com as interações causadas pelas pontes de hidrogênio, uma vez que as estruturas de celulose apresentam grandes quantidades de grupamentos externos.

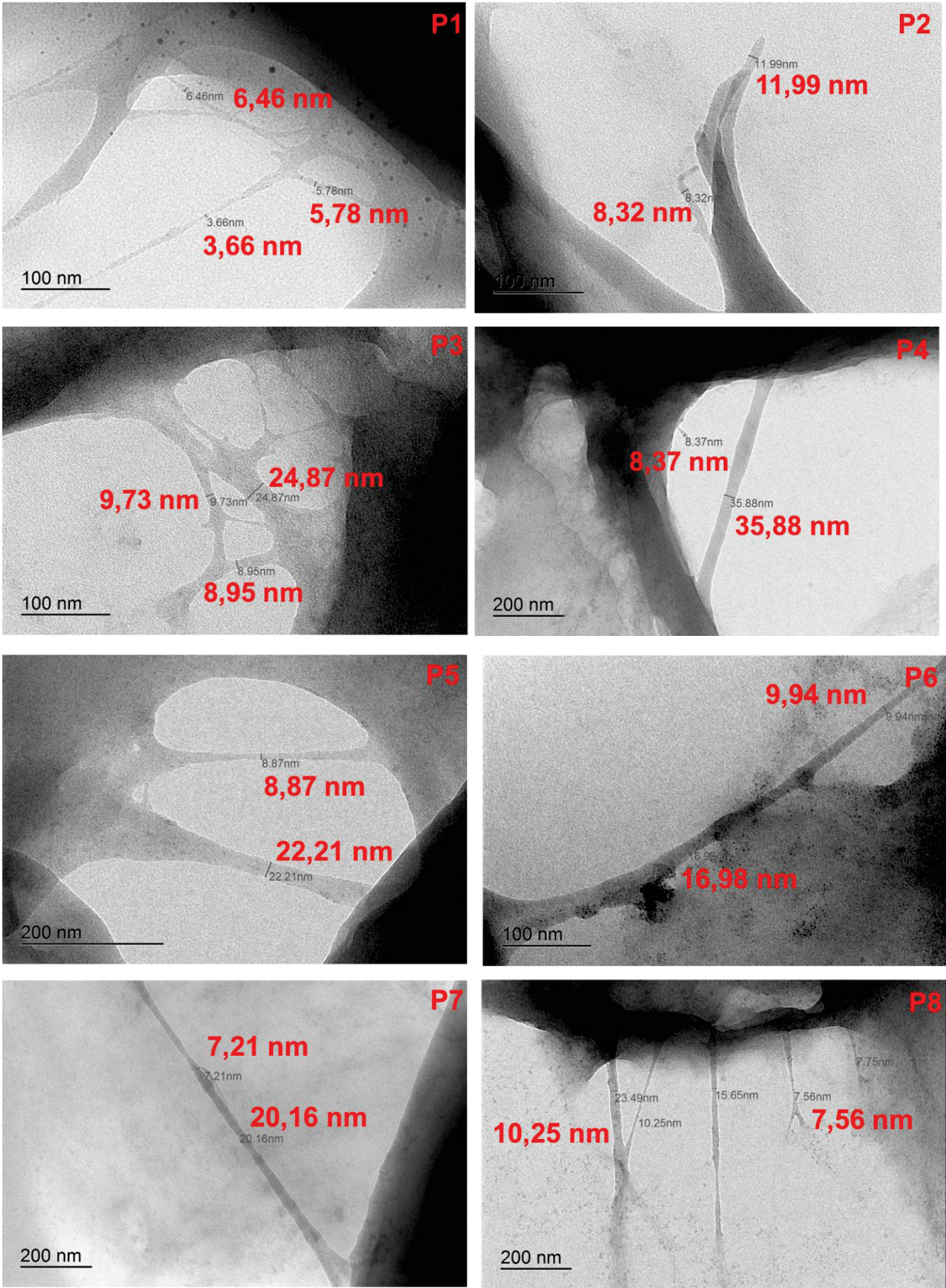
As características de fibrilação e ramificação observadas nas amostras de paina, são fundamentais para os processos de obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas, uma vez que a presença de muitas estruturas fibriladas garante maior interação entre uma matriz principal (polimérica) e a carga de nanofibras aplicada.

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de MET, foram úteis não apenas para corroborar as informações de fibrilação comentadas nas análises de MEV, mas também para obter informações precisas sobre a dimensão das fibras obtidas, sendo possível confirmar a obtenção de material em escala nanométrica com maior facilidade do que pelas imagens de MEV.

Nas micrografias de MET, apresentadas em seguida na FIGURA 21, é possível observar a presença dos fenômenos de fibrilação mencionados anteriormente nas micrografias de MEV, fibras principais com suas extremidades fibriladas e também nanofibras desprendidas de quaisquer estruturas principais grandes e espessas.

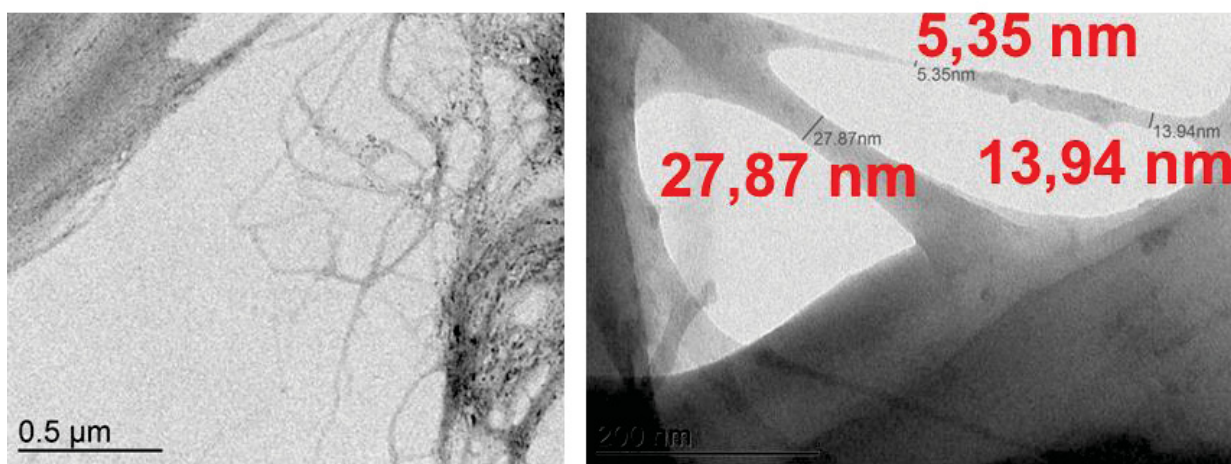
FIGURA 21 – MET DA NANOCELULOSE DE PAINA



FONTE: O autor (2018).

Foram realizadas imagens MET para o teste adicional descrito no item 3.2.2.2, que teve o objetivo de verificar se era possível obter nanocelulose de fibra de paina sem o processo de deslignificação, somente com o processo de retirada de cera, FIGURA 22. As imagens a seguir mostram fibras com espessura em escala nanométrica obtidas através deste tratamento.

FIGURA 22 – MET DA NANOCELULOSE DE PAINA SOMENTE COM REMOÇÃO DE CERA

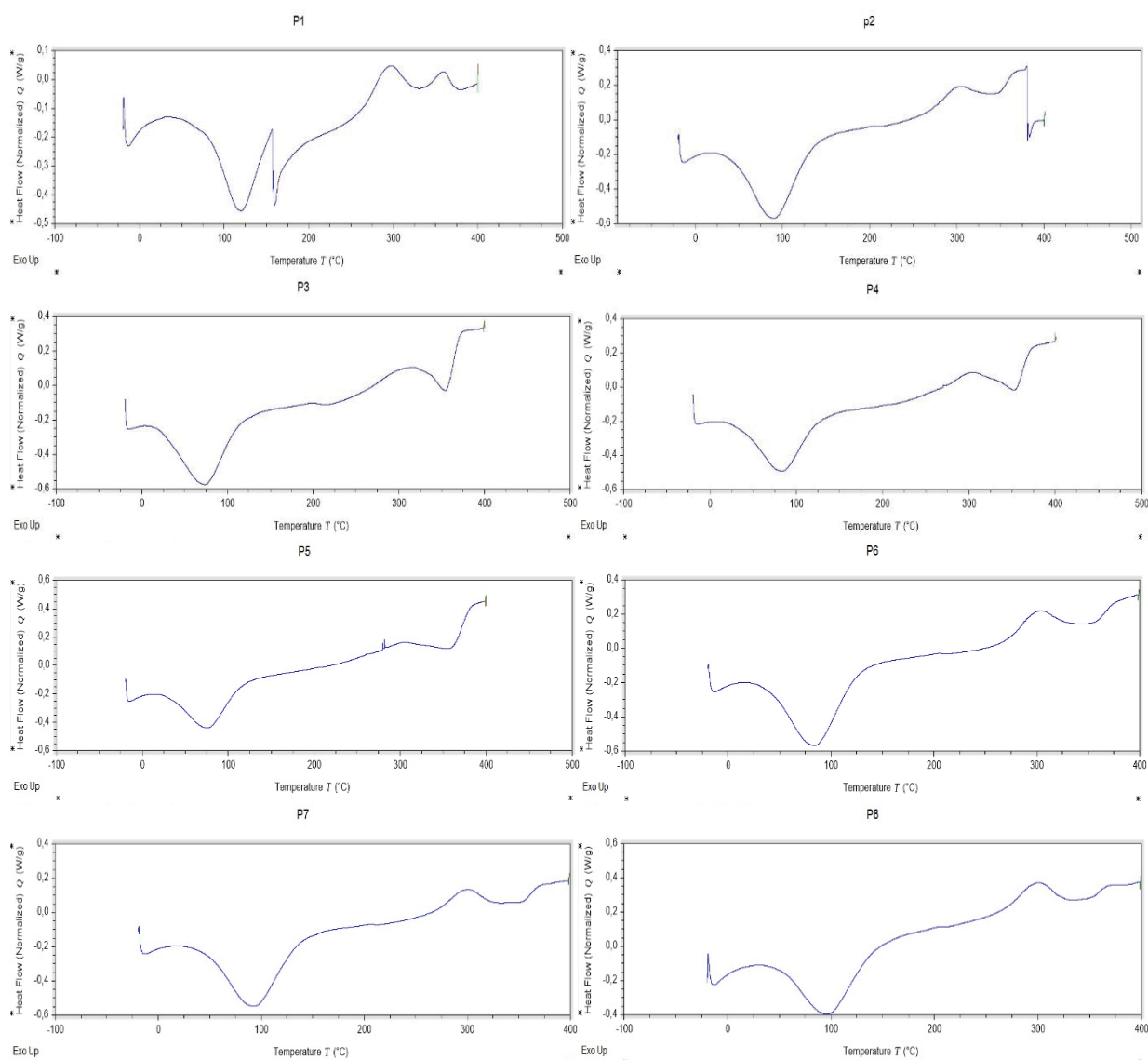


FONTE: O autor (2018).

4.2.4 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras analisadas apresentam perfis de curva de DSC similares entre si. Há um sinal bem definido entre 75 e 90 °C, correspondente ao primeiro pico endotérmico. Como apontado por Ciolacu e co-autores (2010) e estudado por Yang e colaboradores (2007), essa região integra a faixa correspondente ao processo de desidratação das celuloses nativas. Comportamento parecido também foi obtido nas análises de nanofibras de campim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*) (CALDONAZO, 2017). Verifica-se um pico exotérmico, em maior ou menor grau, em torno de 300°C. Tais picos provavelmente estão associados à carbonização do material proveniente de lignina remanescente. Yang et al (2007), ao estudarem a pirólise de componentes celulósicos, atribuíram os picos exotérmicos entre 300 e 350 °C à decomposição de lignina e hemicelulose, enquanto que Ball e co-autores (2004) indicaram o processo de carbonização.

FIGURA 23 – ANÁLISE DSC DA NANOCELULOSE DE PAINA



FONTE: O autor (2018).

4.3 COMPÓSITOS DE PVAC COM NANOCELULOSE DE PAINA

A suspensão aquosa das nanoceluloses bem como o PVAc em emulsão permitiram a obtenção de corpos de prova em formato de filmes delgados. Para isso foram utilizados como reforço as nanocelulose de paina obtidas através do processo de designificação pelo banho de clorito repetidos três vezes, porque este foi o tratamento que resultou no melhor número *Kappa*, na versão com e sem cera, onde sem cera foi o nome dado a extração de metanol/tolueno por 24h, sem medições

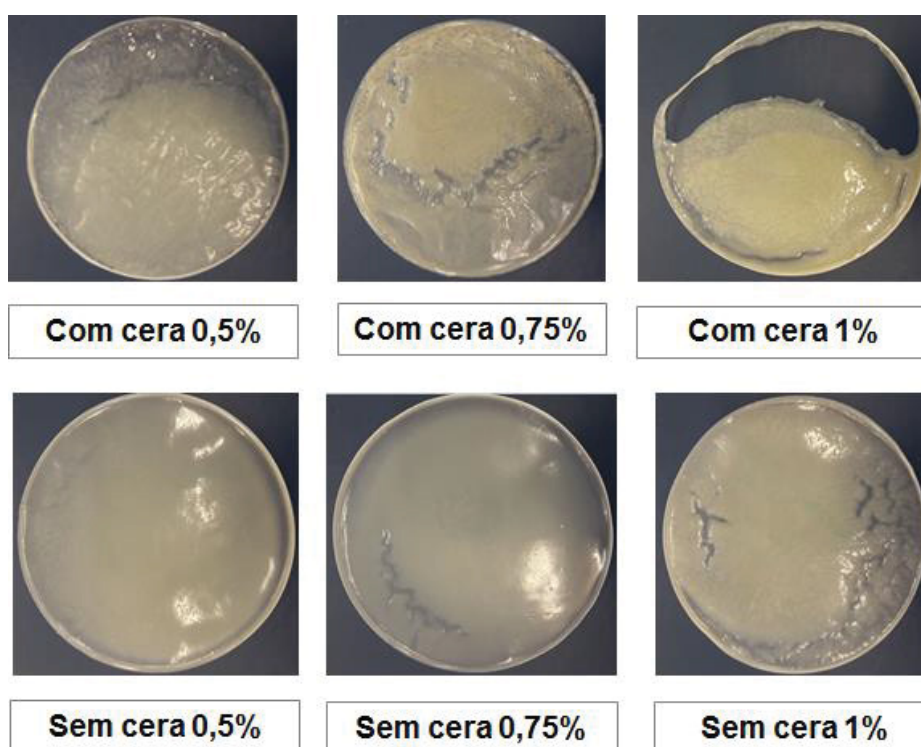
exatas da quantidade de cera removida. Ambas as nanocelulose escolhidas foram na concentração de 1 % e 10 passes, ambas as concentrações apresentaram característica líquida (aspecto de suspensão). A concentração de 1 % foi escolhida porque foi a maior concentração em comum entre as nanoceluloses com e sem cera, o mesmo procedimento aconteceu para a quantidade de passes, foi a maior quantidade comum entre os testes o que possibilitou a comparação feita.

A composição e relação compósito: CNF foram calculadas para que os filmes apresentassem aproximadamente a 1 mm de espessura depois de secos.

Os compósitos obtidos apresentaram flexibilidade, a suspensão de nanocelulose teve uma boa dispersão juntamente com o PVAc formador do filme, permitindo a obtenção de filmes com adequada transparência.

As eventuais falhas observadas na FIGURA 24 se devem provavelmente à fraca dispersão das CNF, principalmente as que tinham cera em sua composição. Visualmente, os filmes com adição de CNF sem cera em 0,5 e 0,75 % permitiram a dispersão uniforme das CNF com o polímero PVAc, de maneira que após a evaporação da água, os filmes obtidos mostraram superfície lisa, sem separações aparentes de fases ou aglomerações de materiais como nos outros.

FIGURA 24 – COMPÓSITOS DE PVAC COM NANOCELULOSE DE PAINA

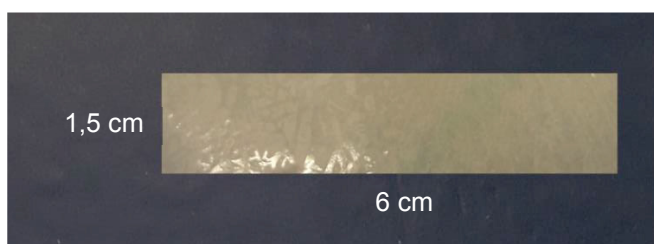


FONTE: O autor (2018).

4.3.1 Teste mecânico de tração nos compósitos

Para o teste mecânico de tração nos filmes de PVAc foram utilizados corpos de prova com medidas de 1,5 cm de largura e 6 cm de comprimento.

FIGURA 25 – AMOSTRA DO FILME COMPÓSITO - TESTE DE TRAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Cada resultado obtido foi a média dos resultados de cinco amostras. Cada amostra foi retirada de uma parte do filme completo, como o filme não manteve uma espessura uniforme, cada amostra apresentou variação na sua espessura. Na TABELA 6 estão registradas as espessuras de cada filme utilizado no ensaio de tração. Estas medições de espessura de cada amostra foram feitas em três pontos da amostra e a média destas medidas apresentadas abaixo.

TABELA 6 – ESPESSURA MÉDIA DOS FILMES

Filme	Espessura média dos três pontos (μm)				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Filme 1	740	626	772	439	730
Filme 2	814	835	835	767	735
Filme 3	873	823	870	775	806
Filme 4	873	943	884	967	863
Filme 5	777	775	783	763	731
Filme 6	693	898	785	729	796
Filme 7	868	888	825	797	854

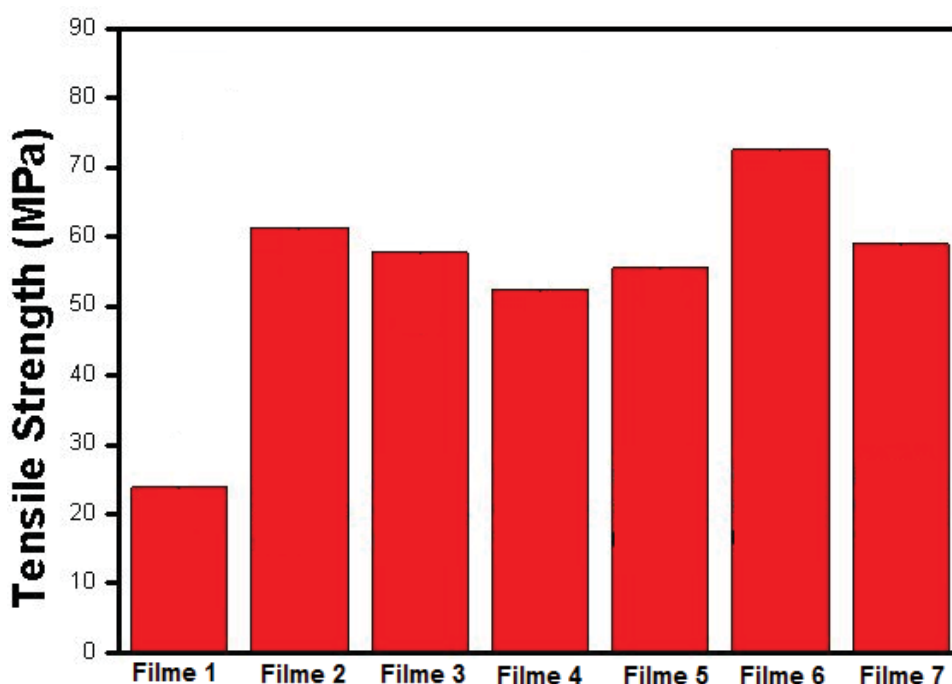
FONTE: O autor (2018).

O teste mecânico de tração nos filmes de PVAc comprovou que a nanocelulose de paina reforçou o polímero, isso é facilmente observável pela

comparação do limite de rompimento entre um filme de PVAc sem reforço nenhum e os demais reforçados com as várias quantidades de nanocelulose.

De modo geral a nanocelulose sem cera reforça mais o PVAc do que a nanocelulose com cera. Isso possivelmente pela melhor homogeneização da nano sem cera na solução de PVAc.

FIGURA 26 – TESTE DE TRAÇÃO NOS FILMES COMPÓSITOS



FONTE: O autor (2018).

Nos filmes reforçados com nanocelulose com cera observa-se que quanto maior a concentração de cera menos resistente o filme, isso muito provavelmente pelo mesmo fato citado anteriormente, a dificuldade de homogeneização da nanocelulose no PVAc. A nanocelulose tende a não se misturar com o polímero de caráter apolar, formando uma superfície disforme no filme e consequentemente com pontos mais fracos proporcionando uma ruptura precoce em relação aos seus pares com menor concentração de nanocelulose.

Exatamente o inverso era esperado nos filmes reforçados com nanocelulose sem cera. Uma vez que a retirada da cera deixa a nanocelulose menos hidrofóbica, o que facilitaria a homogeneização no PVAc, porém quando a concentração aumentou o filme se comportou de forma menos resistente, fato este que se atribui ao mesmo

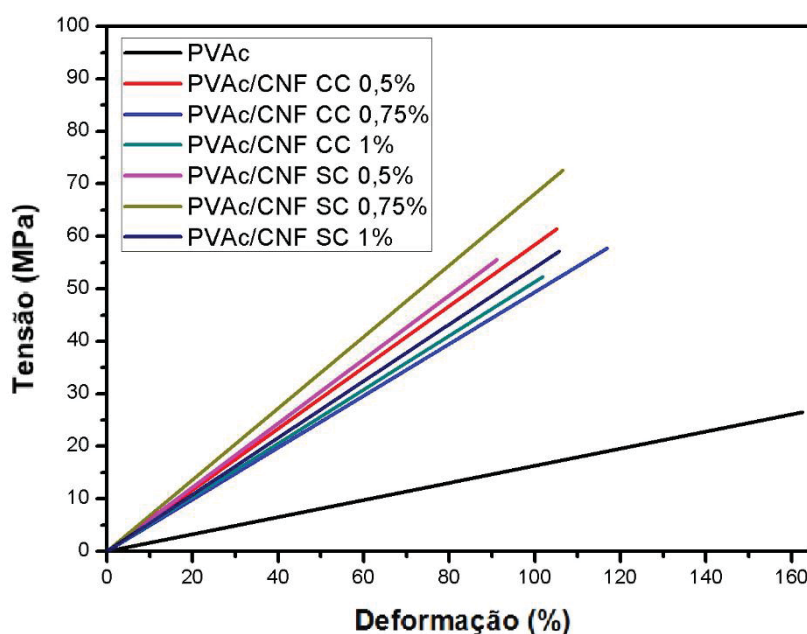
motivo citado anteriormente, quanto maior a concentração de nanocelulose de paina no PVAc mais prejudicada fica a homogeneização.

Isso mostra que quantidades muito pequenas de nanocelulose são proporcionalmente suficientes para reforçar o polímero e que o aumento desta quantidade não representa diretamente um aumento na resistência do filme. Concentrações elevadas de nanocelulose podem até mesmo prejudicar as características mecânicas de filme, pois impedem a completa dissociação das fibrilas com a matriz polimérica, desfavorecendo a formação de uma fase contínua entre a matriz e o reforço.

A partir do aspecto visual, bem como pelo incremento na resistência mecânica à tração, se pode dizer que a adição de 0,75 % de nanocelulose de paina sem cera permitiu a formação de filmes homogêneos e aproximadamente 3 vezes mais resistentes do que aqueles de puro PVAc.

O gráfico apresentado na FIGURA 27 só vem confirmar o que foi analisado anteriormente, somando a informação do deslocamento. É possível visualizar que os filmes com 0,75% são os que apresentam a maior taxa de deslocamento, tanto nas versões com cera quanto a versão sem cera. Mostrando assim que no quesito deslocamento a cera não influencia diretamente e sim a concentração adicionada ao polímero base.

FIGURA 27 – GRÁFICO TENSÃO X DEFORMAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As fibras de paina *in natura* se apresentam de forma longa e lisa, sem muitas ramificações.

Após os tratamentos de deslignificação e processamento mecânico as fibras são observadas com presença de ramificações e em menores dimensões, atendendo a especificação para serem consideradas na escala nanométrica.

A obtenção de celulose nanofibrilada, ou seja, nanofibras de celulose, através de processo mecânico com o moinho de pedras, é um procedimento rápido, simples e barato que possibilita a obtenção de materiais com elevada área superficial, uma vez que são observadas maiores quantidades de fibras na mesma quantidade de material.

Com esta nanocelulose é possível reforçar filmes poliméricos à base de PVAc, criando assim nanocompósitos.

A paina oferece muita resistência no trabalho com a água, sua mistura é muito difícil, devido a isso foram possíveis somente baixas concentrações de nanocelulose, isso porque maiores concentrações de nanocelulose exigiriam maior quantidade da fibra diluída na água e isso não foi possível porque a fibra se aglomerava em pequenos enovelados e não passava pelas pedras do moinho.

Na exploração das várias possibilidades de obtenção de nanocelulose da fibra, o teste adicional mostrou que é possível obter nanocelulose de paina somente com o banho de extração de ceras, sem o banho prévio de deslignificação. Porém a dificuldade deste processo foi o de trabalhar com maiores concentrações, uma vez que a paina se mostra muito mais resistente a mistura e a consequente passagem pelo moinho do que no método completo onde ela passa pelo processo de deslignificação com posterior banho de remoção de ceras

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aprofundar os estudos em busca da resposta do porque a fibra da paina mesmo com a deslignificação e o processo de retirada de ceras se mantém com característica apolar. Para isso comparar através de análises MEV a paina *in natura*, da paina sem cera, outro da paina tratada com clorito 3 x e outro da paina tratada com clorito 3 x na paina inicialmente sem cera. Buscando também nestas mesmas análises

o real potencial de reforço da fibra de acordo com os processos químicos sofridos. Podendo concluir se a fibra gera nanoceluloses mais ou menos resistentes de acordo com as “agressões” sofridas pelos banhos aplicados nos vários processos.

Avaliar a quantidade de nanofibras numa mesma proporção de nanocelulose dos processos com e sem deslignificação. Procurando observar seu potencial de reforço, uma vez que o processo sem deslignificação implica num processo mais curto, consequentemente mais barato e menos poluente.

Avaliar a possibilidade de obtenção de nanocelulose da paina *in natura*, sem nenhum tratamento químico, usando como possibilidade para isso uma mistura com processo de ultrassom. Outra possibilidade que pode ser estudada para a obtenção de nanocelulose da paina *in natura* é usar como solvente um líquido apolar, como o hexano por exemplo.

Avaliar o efeito do tratamento com hidróxido de sódio e do tratamento de hidróxido de sódio com peróxido de hidrogênio na morfologia da fibra. Procurando saber a real proporção da remoção dos componentes das fibras vegetais, como a porosidade, por exemplo, e a depender da severidade do tratamento, menos resistentes mecanicamente.

Avaliar o uso do hexano como solvente para a paina na produção da nanocelulose em moinho, como reforço de polímeros como o PP (polipropileno) ou PE (poliestireno).

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 649–665, 2014.
- ANNUNCIADO, T. R. Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. Dissertação (Mestrado em ciências dos materiais) PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- ANNUNCIADO, T. R.; AMICO, S. C. Utilização da fibra de paina (*Chorisia Speciosa*) como sorvente de óleo cru. Parte II: Caracterização da fibra x Capacidade de sorção, 2005.
- ARAÚJO, C. R. Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá, Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP. Normas técnicas ABCP, São Paulo, 1974.
- BAKER, M. I. et al. Review A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications, p. 1451–1457, 2012.
- BALL, R. McINTOSCH, A., BRINDLEY, J. Feedback processes in cellulose thermal decomposition. Implications for fire-retarding strategies and treatments, 2002.
- BENINI, K. C. C. DE C. Compósitos de nanocelulose/PHBV: Manta microfibrilica por eletrofiação. Unesp - Guaratingueta, p. 164, 2015.
- BONDESON, D., Mathew, A., and Oksman, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis, *Cellulose* 13(2), p. 171-180, 2006.
- BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine Wood treated with NaOH. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 13, p. 87-89, 2005.
- CALDONAZO, A. Obtenção de nanocelulose de capim dos pampas e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais PIPE, Curitiba, 2017.
- CHAKER, A.; ALILA, S.; MUTJÉ, P.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. *Cellulose*, v. 20, n. 6, p. 2863–2875, 2013.
- CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA V.; Amorphous cellulose – structure and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45, p. 13-21, 2011.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. (2005) Cellulose Microfibrils: A Novel Method of Preparation Using High Shear Refining and Cryocrushing. *Holzforschung*, 59, 102-107. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/HF.2005.016>>. Acesso: 10 maio 2017.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas. *Polímeros*, v. 17, n. 3, p. 188–193, 2007.

DAMASIO, R. A. P. Caracterização e Aplicação de Celuloses Nanofibrilada (CNF) e Nanocristalina (CNC). *Journal of Chemical Information and Modeling*, p. 4-17, 2015.

ESTEVES, J. L. Novos materiais e novas estruturas. 2009. Disponível em: <www.mctes.pt/archive/doc/NovosMateriaisENovasEstruturas.ppt>. Acesso em: 17 dezembro 2016.

FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; SHRIVASTAVA, S. C.; CAVAILLE, J. Y. *Polymer Engineering and Science*, v. 37, p. 1732-1739, 1997.

FINKIELSZTEJN, B. Sistemas modulares têxteis como aproveitamento de fibras naturais: uma alternativa sustentável em arquitetura. p. 172. Dissertação de Mestrado em Artes e Design – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FONSECA A.S.; MORI, F.A.; H.S.; FERRARI, D.L.; MIRANDA, I.P.A. Properties of an Amazonian Vegetable Fiber as a Potencial Reinforcing Material. *Industrial Crops and Products*, p. 43-50, 2013.

GENTRY, A. H. A field guide to the families and genera of woody plants of Northwest South America, Colombia, Ecuador, Peru, with supplementary notes on herbaceous taxa. Washington: Conservation International, 1993.

GUARATINI, M. T. G. et al. Composição florística da Reserva Municipal de Santa Genebra, Campinas, SP. *Revista Brasileira de Botânica*, v. 31, p. 323-337, 2008.

YOUSEFI H.; AZAKI Y.; KHAGAEIAN A. Direct mechanical production of wood nanofibers from raw wood microparticles with no chemical treatment. *Industrial Crops and Products*, 115 May, 26-31, 2018.

HENRIKSSON, M. et al. Nanopaper Structures of High Toughness. v. 9, n. May, p. 1579-1585, 2008.

HERMANS, P. H; WEIDINGER, A. Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis. *Journal of Applied Physics*, 19, 501-506, 1948.

HOLISTER, P. Nanotech: The tiny revolution. *CMP científica*, n. July, p. 35, 2002.

HULL, D.; CLYNE, T. W. An introduction to composit materials. Cambridge, Cambridge University Press, 2nd ed., p. 1-38, 1996.

IBÁ, Indústria brasileira de árvores. Relatório Anual. Indústria Brasileira de Árvores, p. 80, 2017.

ISHIKAWA, A.; OKANO, T.; SUGIYAMA, J. – Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IVI. Polymer, 38, 463-468, 1997.

BENIGHT J.; BISMARCK A. S.; BERGLUND L. A.; PEIJS, T. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, Journal of Materials Science 45(1), p. 1-33, 2010.

JOSEPH, K.; MATTOSO, L. H. C.; TOLEDO, R. D.; THOMAS, S.; CARVALHO, L. H.; POTHEN, L.; KALA, S.; JAMES, B. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: Natural polymers and agrofibers based composites. Ed. Frollini, E.; Leão, A.; Mattoso, L. H. C., São Carlos, p. 292, 2000.

JOSEPH, K; MATTOSO, L.H. C. Sisal fiber reinforced polymer composites: status and future In: Internacional symposium on natural polymer and composites, São Pedro. Proceedings. São Paulo: USP/UNESP/Embrapa, p. 333-43, 2000.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da Madeira, 3ª ed., Universidade Federal do Paraná, Departamento de engenharia e tecnologia florestal, Curitiba, 2005.

LEE, K. B. Two-step activation of paper batteries for high power generation: Design and fabrication of bioflued- and water-activated paper batteries, J. Micromechanics and Microengineering 16(11), p. 2312-2317, 2006.

LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. Wood structure and composition. New York: Marcel Dekker, p. 488, 1991.

Lorenzi, H. et al. Palmeiras no Brasil: exóticas e nativas. Nova Odessa: Plantarum. p. 303, 1996.

MIRANDA, I. P. A. et al. Frutos de palmeiras da Amazônia. Manaus: Ministério de Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de pesquisa da Amazônia, p. 120, 2001.

MIRANDA, I. P. A.; RABELO, A. Guia de identificação das palmeiras de Porto Trombetas/PA. Manaus: Universidade Federal do Amazonas, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, p. 365, 2008.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. Rev. Árvore, 29, 3, p. 461-470, 2005.

MTIBE, A.; LINGANISO, L. Z.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. A comparative study on properties of micro and nanopapers

produced from cellulose and cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, vol. 118, p. 1-8, 2015.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of highstrength plant fiber based composites, *Appl. Phys. A* 78(4), p. 547-552, 2004.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose, *Cellulose* 15(4), p. 555-559, 2008.

NOGI, M.; SHINSUKE, I.; KENTARO, A.; KEISHIN, H.; NAKAGAITO, A. N.; HIROYUKI, Y. Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites, *Appl. Phys. Lett.* 88 (13), p. 133124-133127, 2006.

OLIVEIRA, J. T. S.; SILVA, J. C. Variação radial da retratibilidade e densidade básica da Madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. *Revista Árvore*, Viçosa, MG, v. 27, n. 3, p. 381-385, 2003.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, p. 173-207, 1997.

PANAITESCU, D. M.; NOTHINGHER, P. V.; GHIREA, M.; CIUPRINA, F.; PAVEN, H.; IORGA, M. D.; FLOREA, D. Properties of composite materials from polyethylene and cellulose microfibrils, *J. of Optoelectronics and Advanced Materials* 9(8), p. 2524-2528, 2007.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. Textbook of wood technology. 2nd ed. New York: MacGraw-Hill, p.722, 1964.

PEBLY, H. E. Glossary of Terms. In: REINHART, T. (Organizator). *ENGINEERED MATERIALS HANDBOOKS*. Ohio. ASM International, v.4, p. 10-20, 1998.

PÉREZ, J. A. Propiedades físicas y mecánicas de la madera. 2. ed. Mérida: Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, 2003.

PETERSON, L.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Dispersion and properties of cellulose nanowhiskers and layered silicates in cellulose acetate butyrate nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 112(4), p. 2001-2009, 2009.

RAMOS, L. M. A. Características anatômicas do lenho juvenil e adulto da Madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. Monografia para Graduação em Engenharia Florestal - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, p.28, 2011.

RAZERA, I. A. T. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de matriz fenólica e lignofenólica. Tese de Doutorado, IQSC-USP, São Carlos, 2006.

REIS, R. Palmeiras (Arecaceae) das restingas do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Acta Bot. Bras.* vol.20, São Paulo, 2006.

RIBEIRO, A. O.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Características das dimensões das fibras e análise do ângulo microfibrilar de *Toona ciliata* cultivada em diferentes localidades. *Floresta*, Curitiba, v. 41, n. 1, p. 47-56, 2011.

ROWELL, R. M. Property enhanced natural fiber composite materials based on chemical modification. In: PRASAD, P. N. et al. (Ed.). *Science and technology of polymers and advanced materials: emerging technologies and business opportunities*. New York: Plenum, p. 717-732, 1998.

RODRIGUES, J.; SOUZA, J. A.; FUJIYAMA, R. Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais da Amazônia fabricados por infusão. *Revista Matéria*, v. 11664, p. 946-960, 2015.

RU, J.; QIAN, X. Hydrogen peroxide bleaching of cotton fibers with cationic liposomes as novel stabilizer. *Fibers and Polymers*, v. 16, n. 11, p. 2409-2415, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-5118-z>>. Acesso em: 28 junho, 2017.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. *Composites*, Surrey, n. 38, p. 1694-1709, 2007.

SEDLARIK, V.; SAHA, N.; KURITKA, I.; SAHA. Characterization of polymeric biocomposite based on poly (vinyl alcohol) and poly (vinyl pyrrolidone), *Polym. Compos.* 27(2), p. 147-152, 2006.

SILVA, I.I.A. *Propriedades e Estrutura de Compósitos Poliméricos Reforçados com fibra contínua de Juta*. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v.32, n.33, p. 661-671, 2009.

SOUZA, G. Q.; SILVA, A. F. B.; FUJIYAMA, R. T. Comparação da resistência mecânica de fibras naturais para emprego em materiais de engenharia. In: XII Congresso nacional de estudantes de engenharia mecânica, CREEM, São Paulo, 2005.

SOUZA, H. M. P. D. Aplicação de celulasas e xilanases na reciclagem de fibras de papel. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Universidade do Minho, Braga, Portugal, p. 409, 2002.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres, *Carbohydrate Polymers* 77, p. 47-53, 2009.

TANG, Y.; DU, Y.; LI, Y.; WANG, X.; HU, X. A thermosensitive chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogel containing hydroxyapatite for protein delivery, *J. Biomed. Mater. Res.* 91(4), p. 953-963, 2009.

URIARTT, A. A. A madeira como material de construção. In: BAUER, L. A. F., Materiais de construção. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p. 437-525, 1994.

WISE, L. E.; MURPHY, M.; D'ADDIECO, A.A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. Paper Trade Journal, v.122, p.35-43, 1946.

ZHANG, H.; WANG Q.; LI L. Dehydration of water-plasticized poly (vinyl alcohol) systems: Particular behavior of isothermal mass transfer, Polym. Int. 58, 97-104, 2009.